

Trabajo Fin de Grado

Grado en Ingeniería Química

Evaluación de la contaminación en zonas agrícolas
de regadío en la cuenca de Lerma (Zaragoza,
España)

Pollution evaluation of irrigation agricultural areas
in Lerma basin (Zaragoza, Spain)

Autor:

Carlos Lapuente Ciria

Director/es:

Director: Jesús Causapé Valenzuela (Instituto Geológico y Minero de España)

Ponente: Judith Sarasa Alonso (Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías
del Medio Ambiente)

E.I.N.A. Junio 2017



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D. Carlos Lapuente Ciria,

con nº de **DNI 25201243M** en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente **Trabajo de Fin de Grado de Ingeniería Química, Evaluación de la contaminación en zonas agrícolas de regadío en la cuenca de Lerma (Zaragoza, España)** es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 19 de junio de 2017

Fdo:

Evaluación de la contaminación en zonas agrícolas de regadío en la cuenca de Lerma (Zaragoza, España)

La agricultura es una práctica de la que el ser humano se aprovecha de sus múltiples ventajas. Una de las técnicas que permiten un incremento de la productividad y una mayor diversidad de cultivos es el regadío, técnica que se ha aplicado en la cuenca de Lerma.

La cuenca de Lerma tiene una extensión de 752 hectáreas y está situada a unos 5 kilómetros al sureste de la localidad de Ejea de los Caballeros (Zaragoza). El cambio de secano a regadío en la cuenca se implementó a partir del año 2003 de una manera gradual, llegándose a utilizar hasta el 85% del terreno a los cinco años. La posible contaminación a raíz de esta transformación fue evaluada en 2008. Este trabajo pretende analizar de nuevo la cuenca en lo relativo a la contaminación de plaguicidas y metales y realizar una comparación con el estado reflejado en el estudio anterior.

Para ello se recogieron manualmente en el año 2016, muestras de suelos, aguas y sedimentos en los mismos puntos que se evaluaron en estudios anteriores. Tras una adecuada recogida y conservación de muestras, éstas se analizaron en el Laboratorio Agroambiental del Gobierno de Aragón (plaguicidas en suelos y sedimentos) y en el Laboratorio del IGME de Madrid (metales y plaguicidas en aguas). Una estación robotizada situada en la cuenca permitió la recogida de muestras de agua de forma automática para analizar el arrastre de plaguicidas en periodos de lluvia.

Se detectaron seis plaguicidas en muestras de suelo, nueve en muestras de agua y uno en sedimentos. Las legislaciones respecto a las concentraciones máximas permitidas de los plaguicidas en suelos y aguas se han cumplido. En aguas se han encontrado plaguicidas, que su uso está prohibido, debido a la gran capacidad de persistencia de estos compuestos como son la atrazina, el gamma-HCH, el acetocloro, el alaclor y la procimidona. En lo relativo a los sedimentos, no existe legislación al respecto y el único plaguicida detectado, la pendimetalina, con un valor máximo de 0.32 ± 16 mg/kg, se ha encontrado en concentraciones superiores en comparación con otros estudios en zonas agrícolas.

Las concentraciones en suelos de ciertas muestras de berilio, cobre, molibdeno y talio sobrepasan las concentraciones que exige el Gobierno de Aragón para suelos. En concreto el talio, con una concentración media de 0.395 mg/kg, triplica los valores legales en todas las muestras. Los datos de las concentraciones de los metales analizados en sedimentos reflejan un incremento considerable en un periodo de ocho años. Por ejemplo metales como el selenio, cobre y arsénico han triplicado los valores de las concentraciones.

Las muestras del tomamuestras automático detectaron un total de 20 compuestos, de los cuales, cuatro están denominados como sustancias peligrosas prioritarias en la legislación y son el benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(123,cd)pireno. Además se determinó que en los periodos de lluvia, el caudal de los arroyos incrementa y se produce un mayor arrastre en los plaguicidas.

En general, la cuenca de Lerma se encuentra en un estado correcto pero mejorable, no habiéndose producido cambios importantes relativos a la problemática ambiental.

Contenido

1.	Introducción y objetivos.....	1
2.	Metodología	4
2.1.	Toma de muestras.....	4
2.1.1.	Suelo.....	4
2.1.2.	Agua.....	4
2.1.3.	Sedimentos.....	5
2.2.	Análisis de las muestras	5
2.2.1.	Suelos y sedimentos de la cuenca.....	5
2.2.2.	Agua.....	6
3.	Resultados y discusión	7
3.1.	Análisis de los suelos.....	7
3.1.1.	Plaguicidas.....	7
3.1.2.	Metales.....	9
3.2.	Análisis de las aguas	11
3.2.1.	Plaguicidas en muestras puntuales.....	11
3.2.2.	Metales en muestras puntuales.....	13
3.2.3.	Plaguicidas en muestras compuestas.....	14
3.3.	Análisis de los sedimentos	18
3.3.1.	Plaguicidas.....	18
3.3.2.	Metales.....	19
4.	Conclusiones.....	21
5.	Bibliografía.....	23
	ANEXO I: Análisis de muestras de suelo y sedimento.....	30
	ANEXO II: Análisis de muestras de agua.....	33
	ANEXO III: Propiedades de los Plaguicidas detectados.....	35
	ANEXO IV: Resultados de plaguicidas y caudales en el tomamuestras automático.....	41

1. Introducción y objetivos

El uso de la agricultura supuso en el Neolítico un cambio en la forma de vivir de nuestra especie. A lo largo de la historia ha habido avances en la agricultura, siendo la década de los años 50 del siglo XX, donde se produce el mayor crecimiento de la producción debido al conocimiento y uso de los plaguicidas (Orta 2002). Desde el año 1940 el empleo de los plaguicidas creció a razón de un 11% por año hasta 1995, alcanzando cinco millones de toneladas en esa fecha. Estos datos permiten entender que a pesar de que la población se duplicó entre 1960 y el 2000, los niveles de nutrición mejoraron, y los precios de arroz, trigo y maíz disminuyeron en un 60% (FAO 2004).

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, para el año 2050, la demanda anual de alimentos será un 70% superior a la del año 2009, lo que supondrá un aumento anual de 1000 millones de toneladas de cereales más para el consumo del ser humano y de los animales (FAO 2009). Problemas como la desfertilización de suelos de cultivo, serán un reto en la gestión agrícola a largo plazo. La realización de una producción sostenible debe ser imprescindible, y para ello, es necesario conocer la evolución de la calidad de las tierras, así como los posibles efectos ecológicos que sucedan en el entorno.

Una técnica que permite un incremento de la productividad, una mayor estabilidad en las cosechas y una mayor diversidad de cultivo es el uso del regadío (Merchán et al., 2015). Prueba de ello es que el regadío, estando presente en el 20% de la superficie cultivada, obtiene el 40% de la producción agrícola mundial (FAO, 2003). Las transformaciones de secano a regadío suelen ser frecuentes en zonas semiáridas a lo largo del mundo.

Los cultivos de regadío pueden tener problemas por la contaminación de plaguicidas y por la pérdida de calidad del suelo debido al arrastre producido por el agua. Solo una pequeña parte del plaguicida que se aplica alcanza el sustrato de interés. Es por ello que el resto del plaguicida se mueve a través del ambiente, pudiendo contaminar el suelo, el aire, el agua, la fauna y la salud humana. Por ejemplo, el nivel de contaminación por plaguicidas que existe en el Ebro es bajo, pero se estima que vierte al Mediterráneo 1300 Kg de pesticidas anualmente (Gómez-Gutiérrez et al., 2006; Abrahao, 2010). Debido a la peligrosidad de los plaguicidas, se ha producido una evolución en el uso de estos, en la que se busca una mayor velocidad de degradación y una menor toxicidad (Orta 2002).

Existe regulación a nivel Europeo, Estatal y Autonómico, que en base a criterios ambientales, regulan la actividad agraria. En las diversas legislaciones que existen, se indican qué posibles compuestos se pueden utilizar y en qué cantidad. Además deben cumplirse las normas de calidad ambiental para plaguicidas y metales en aguas y suelos establecidos en los Reales Decretos del BOE y en normativas del BOA.

Por otro lado, parte de los metales son esenciales para el crecimiento de las plantas, pero pueden ser tóxicos a partir de ciertas concentraciones (García et al., 2002). Es esencial evitar la concentración excesiva de metales en suelo y agua para que no se vean afectados ni los

cultivos ni animales, ya que acaban afectando a la cadena alimenticia y en consecuencia al ser humano. La utilización de fertilizantes, lodos de depuradora y purines puede incrementar las concentraciones de metales en los suelos agrícolas.

El principal objetivo de este trabajo es estudiar la evolución de contaminantes (plaguicidas y metales) en la cuenca de Lerma. La cuenca de Lerma está situada a unos 5 km al sureste de Ejea de los Caballeros (Zaragoza). Consta de un total de 752 hectáreas y pertenece al sector XII del polígono de riegos de Bárdenas II (Abrahamo 2010). En la figura 1.1 se muestra su localización.

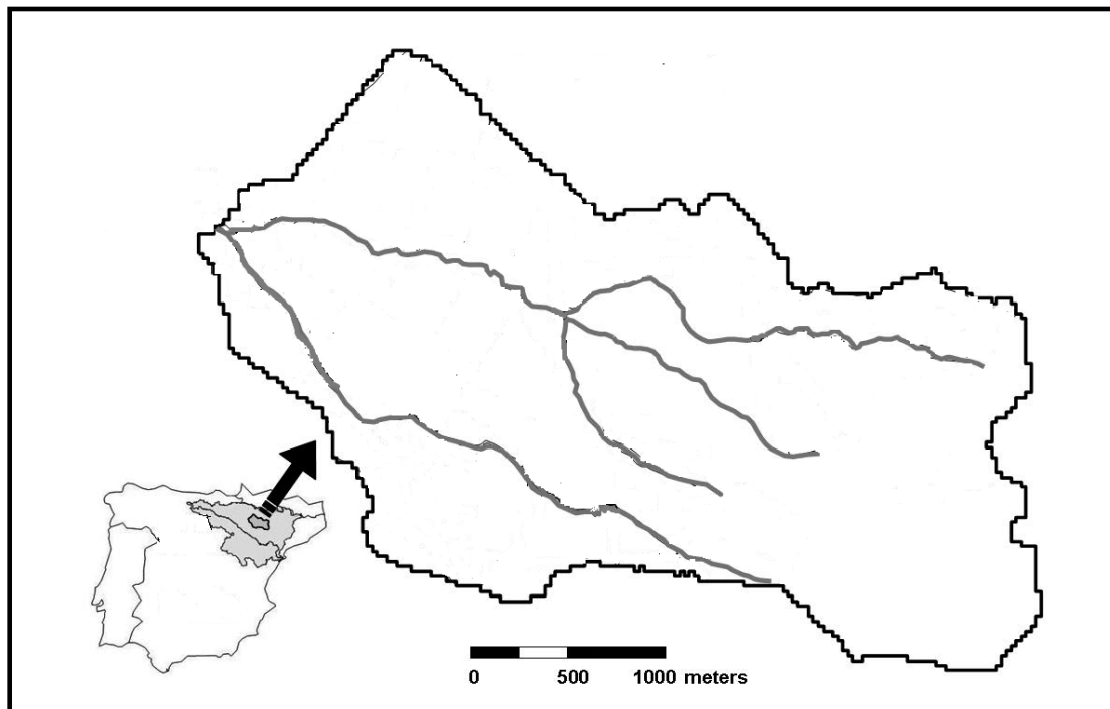


Figura 1.1: Localización de la cuenca de Lerma.

El sistema de riego de Bárdenas fue puesto en marcha en el año 1958 con la construcción de la presa de Yesa y el canal de Bárdenas (Causapé 2002). La acequia de Sora es la encargada de suministrar el agua de riego a dos balsas situadas a una altura superior de las 1680 ha que contiene el sector XII del polígono de riegos de Bárdenas II (Abrahamo 2010). En la figura 1.2 se muestra la localización de los canales y ríos de la zona.

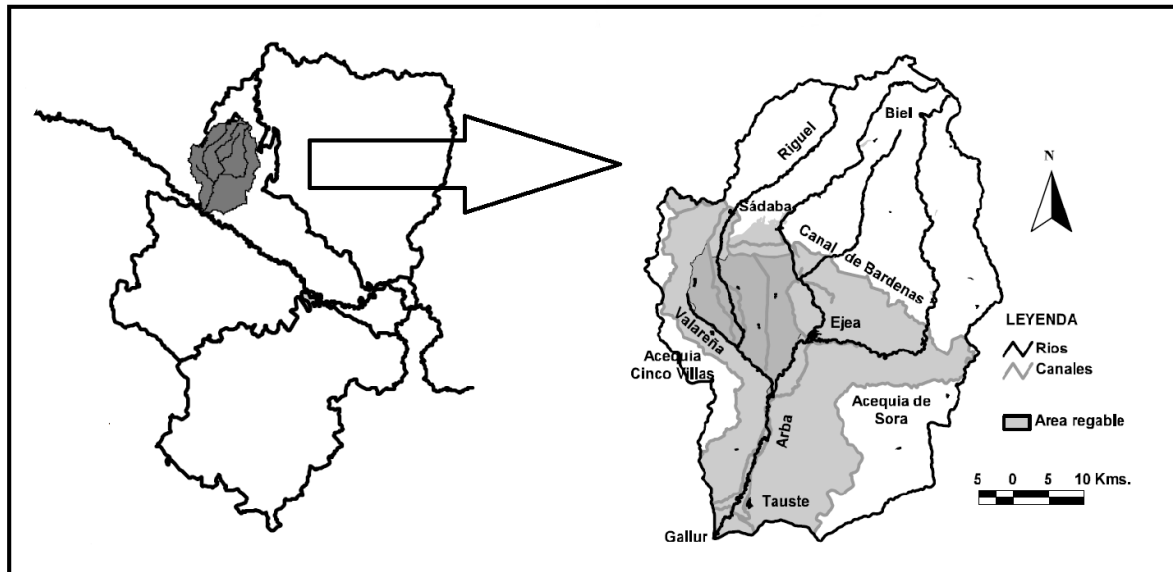


Figura 1.2: Mapa de Aragón y cuenca del Arba.

El regadío en la cuenca de Lerma comenzó a implementarse en el año 2003 de una forma progresiva, pasando de la no utilización a usarse en el 85% del terreno entre los años 2004 y 2008 (Abrahao 2010).

En el año 2008 se realizó un estudio de suelos, aguas y sedimentos en la cuenca de Lerma donde se analizaron metales y plaguicidas en diversos puntos de ésta. No se encontraron problemas de contaminación a excepción de la presencia en bajas concentraciones de algunos contaminantes como endrín en el suelo, pp'- DDT en el agua, y Ni y Zn en los sedimentos (Abrahao et al., 2011).

Para este trabajo se han vuelto a tomar muestras en los mismos puntos para poder conocer cuál es el estado actual de la cuenca y su evolución.

El objetivo de este trabajo es que con los datos del año 2008, se continúe con el estudio y se realice una comparación con los resultados anteriores. Ese objetivo principal se subdivide en tres partes con sus correspondientes objetivos concretos:

En suelos, evaluar las concentraciones de plaguicidas y metales en los suelos de cultivo, comparar con estudios anteriores y comprobar el cumplimiento de la legislación de suelos.

En aguas, evaluar los metales y plaguicidas en las muestras puntuales de aguas, estudiar y evaluar los plaguicidas en las muestras compuestas y comprobar el cumplimiento de la legislación de aguas.

En sedimentos, evaluar los metales y plaguicidas y comparar con los estándares de calidad.

2. Metodología

2.1. Toma de muestras

En la zona de estudio, el día 13 de junio de 2016 se recogieron muestras puntuales de suelo, aguas y sedimentos. Todas estas muestras fueron recogidas en botes de vidrio color ámbar y conservadas a 4°C. La toma de muestra y conservación en botes de vidrio se basaron en métodos normalizados 200.2 de la USEPA (USEPA 1994), (USEPA 1995).

En la figura 2.1 se muestra el mapa de las zonas donde se recogieron las muestras:

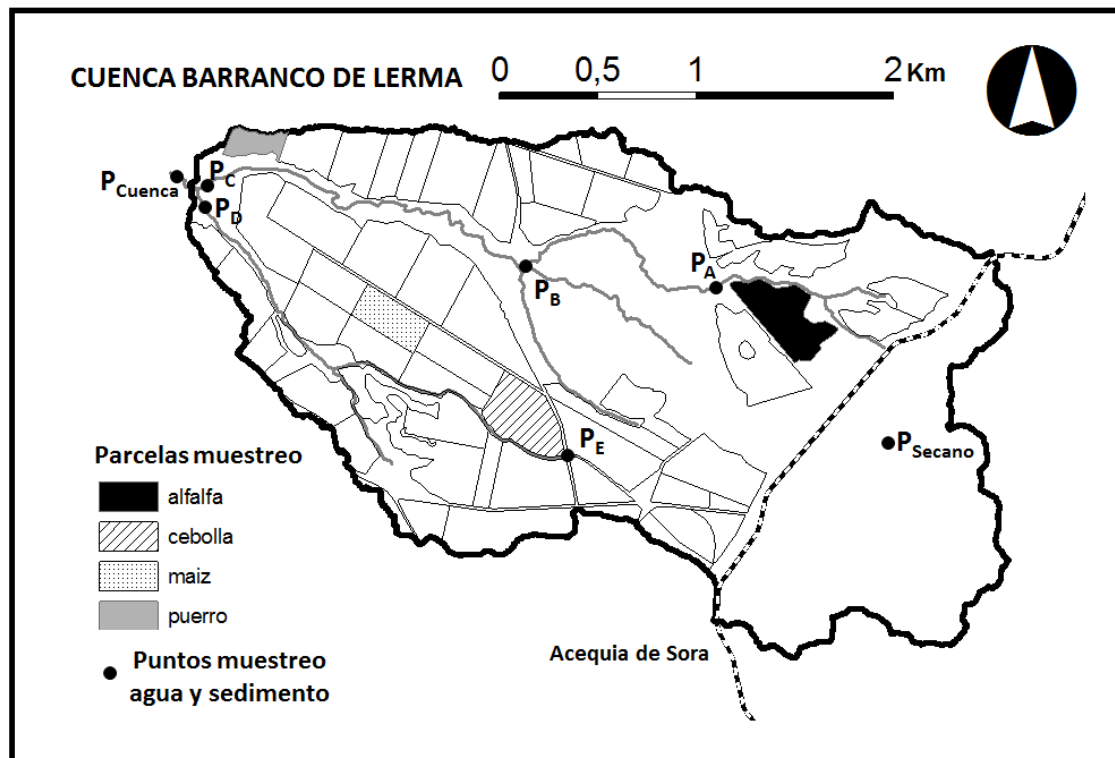


Figura 2.1: Puntos de la cuenca de Lerma donde se recogieron muestras.

2.1.1. Suelo

Se tomaron ocho **muestras de suelo**, dos para cada tipo de cultivo de aproximadamente 500 g cada una. Estas muestras han sido nombradas según el cultivo que había en el campo, llamándose: alfalfa, maíz, cebolla y puerro. Las muestras se tomaron manualmente a cinco centímetros de profundidad.

2.1.2. Agua

Las **muestras de agua** se tomaron en seis puntos de aproximadamente un litro de manera manual en los puntos: P_A, P_B, P_C, P_D, P_E y P_{Cuenca}.

En la zona de estudio hay un tomamuestras de agua automático colocado al final de la cuenca que tiene como objetivo recoger muestras para conocer el comportamiento con respecto al tiempo de diversos parámetros. El tomamuestras está situado en una estación (figura 2.2), que es capaz de tomar datos de temperatura, nitratos, nivel de agua, conductividad y la turbidez.



Figura 2.2: Estación con tomamuestras y medidores.

2.1.3. Sedimentos

En cuanto a los **sedimentos**, se tomaron muestras por duplicado de aproximadamente de 500g en un total de siete puntos denominados: P_A , P_B , P_C , P_D , P_E , P_{Cuenca} y P_{Secano} . Estas muestras se recogieron manualmente con una profundidad de hasta cinco centímetros.

2.2. Análisis de las muestras

Dos laboratorios han estado implicados en los análisis de suelo, aguas y sedimentos. El Laboratorio Agroambiental del Gobierno de Aragón ha analizado plaguicidas en muestras de suelos y sedimentos. El laboratorio del Instituto Geológico y Minero de España (IGME) de Madrid ha analizado plaguicidas en aguas y metales en suelo, aguas y sedimentos.

2.2.1. Suelos y sedimentos de la cuenca

Se determinaron un total de 162 compuestos orgánicos. Se utilizaron los siguientes métodos para su detección:

- Cromatografía de gases- Espectrometría de masas, GC-MS/MS
- Cromatografía de gases con detector, ECD
- Cromatografía de gases con detector, MS
- Cromatografía líquidos-espectrometría masas, CL-MS/MS

Para proceder al análisis, se dejan secar los suelos o los sedimentos, durante varios días a temperatura ambiente y posteriormente se tamizan y homogeneizan. Una vez homogeneizadas las muestras se mantuvieron en congelación a temperatura inferior a $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta su extracción y análisis. Para el análisis de compuestos orgánicos, las muestras se tratan mediante un procedimiento interno basado en QUECHERS (UNE 2009), que permite extraer los analitos de interés. Este método cumple los requisitos que señala la Unión Europea (European-Commission 2015).

Se separan dos extractos, uno en metanol que se analiza por Cromatografía de Líquidos con detección de Espectrometría de Masas mediante Triple Cuadrupolo (HPLC-MS), y otro extracto en ciclohexano que se analiza por Cromatografía de Gases con detector de Espectrometría de Masas/Masas mediante Trampa de Iones (GC-MS).

En muestras de suelos y sedimentos, se analizaron un total de 19 metales por métodos normalizados (procedimiento interno del IGME). Para 18 metales se utilizó el método espectrométrico ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente). Se produjo la digestión de la muestra con HF, HNO₃ y HClO₄ concentrados hasta sequedad y disolución del residuo con HNO₃ 6%. La medida se realizó con un equipo Agilent 7500ce.

Para el mercurio se utilizó el método CV-AAS (Espectrometría de Absorción Atómica con Vapor Frío) para su detección.

En el [anexo I](#) se presenta la información relativa a los análisis en suelos y sedimentos, tanto de plaguicidas como de metales. En él se indican los compuestos analizados, el límite de cuantificación y el tipo de método utilizado para la cuantificación.

2.2.2. Agua

En las muestras de agua se analizaron un total de 22 metales y 35 plaguicidas para las muestras de los seis puntos indicados anteriormente. En las muestras recogidas del tomamuestras automático se analizaron solamente los 35 plaguicidas. El método utilizado para la detección de los plaguicidas ha sido una extracción/concentración líquido-líquido seguido de cromatografía de Gases/Masas Triple Cuadrupolo) y cumple con la normativa establecida por la Comisión Europea (EUROPEAN-COMMISSION 2015).

Los metales se han analizado por Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS).

En el [anexo II](#) se presentan los compuestos analizados, con sus límites de detección y cuantificación para los plaguicidas y el límite de cuantificación para los metales.

3. Resultados y discusión

3.1. Análisis de los suelos

3.1.1. Plaguicidas

De los 162 compuestos analizados solamente se han encontrado seis por encima del límite de cuantificación (tabla 3.1). De estos compuestos, no hay ninguno que se haya encontrado en más de un cultivo. La Unión Europea permite el uso de los plaguicidas que se han detectado en las muestras de suelo (ECHA 2017).

Tabla 3.1: Compuestos orgánicos detectados en muestras de suelo.

Compuesto	Tipo de cultivo			
	Alfalfa	Maíz	Cebolla	Puerro
Cipermetrina (Suma de isómeros) (mg/kg)	0,012±0,006	n.d.	n.d.	n.d.
Clorpirifos (mg/kg)	0,07±0,035	n.d.	n.d.	n.d.
Terbutilazina (mg/kg)	n.d.	0,028±0,014	n.d.	n.d.
Ciprodinil (mg/kg)	n.d.	n.d.	0,017±0,009	n.d.
Pendimetalina (mg/kg)	n.d.	n.d.	1,7±0,85	n.d.
Azoxistrobín (mg/kg)	n.d.	n.d.	n.d.	0,023±0,012

n.d.= no detectado.

La cipermetrina es un insecticida utilizado en la agricultura. Es acumulable en el suelo y se puede encontrar en verduras cultivadas (Muangphra et al., 2015). Debido al consumo de verduras contaminadas, se supera con frecuencia la cantidad de ingesta diaria, pudiendo crear una amenaza para la salud (Hoai et al., 2011). En otros terrenos agrícolas donde se han estudiado las concentraciones de plaguicidas en suelos se han encontrado valores muy similares, en concreto 11,6 µg/kg (Moreno et al., 2012).

El clorpirifos es utilizado mayoritariamente para control de insectos en agricultura, y para tratamientos foliares en los cultivos. Es tóxico y puede causar un gran riesgo en los suelos y en las aguas subterráneas (Tejada et al., 2014). Causa efectos negativos en las actividades enzimáticas y en la diversidad de microorganismos en el suelo.

Otros estudios han encontrado concentraciones de clorpirifos en suelos de 0,51 y 0,63 mg/kg de clorpirifos en cultivos de arroz (Zhang et al., 2012), mientras que en la cuenca de Lerma se han detectado 0,07 mg/kg en los suelos del cultivo de alfalfa.

La terbutilazina es un pesticida que se detecta con frecuencia en aguas superficiales y subterráneas. Se ha utilizado como sustituto de la atrazina, que fue prohibida en el 2004 (Álvarez et al., 2016). En otros estudios realizados se han encontrado valores elevados, entre 3 y 9 mg/kg a una profundidad de 5 cm en un suelo de cultivo de olivares en Sevilla (Gámiz et al., 2010), valores 100 veces superiores a los 0,028 mg/kg que se han encontrado en el suelo del cultivo de maíz.

El ciprodinil es un fungicida usado en la agricultura en todo el mundo. Protege a los cultivos de un amplio número de patógenos (Fang et al., 2013). En otros estudios se han encontrado concentraciones en el suelo de 0,4 mg/kg (Bermúdez-Couso et al., 2007) por los 0,017 mg/kg que se detectó en el suelo del cultivo de cebolla.

La pendimetalina es un herbicida que controla el crecimiento de las hojas y se usa en cultivos como el de la lechuga. Inhibe la polimerización y se añade al cultivo por medio del riego (Jursík et al., 2016). En otro estudio en un campo de cebada tratada con fitosanitarios se encontró pendimetalina en una concentración de 0,2657 mg/kg (Díez 2008). En el suelo del cultivo de cebolla se encontró una concentración de 1,7 mg/kg.

El azoxistrobin es usado como fungicida foliar que se utiliza en más de 80 diferentes tipos de cultivos. Una gran proporción se deposita en el suelo cuando se aplica con espray. Tiene una movilidad medio-baja en suelos, aunque se ha detectado en aguas superficiales en zonas de viñedo en España. En otros estudios se han detectado muestras con una concentración en suelos entre 0,003 y 0,061mg/kg (Herrero-Hernández et al., 2015), valores del mismo orden de magnitud que en el cultivo de puerro, 0,023mg/kg. Este compuesto es muy tóxico para organismos acuáticos (Jørgensen et al., 2012).

En el [anexo III](#) se completa la información de estos plaguicidas, donde se incluye el peso molecular y la fórmula molecular de todos los plaguicidas detectados en las muestras de suelos, aguas y sedimentos.

En esta área de estudio, se tienen datos previos de análisis realizados en 2008 (Abrahamo 2010) (Abrahamo et al., 2011). En el estudio mencionado, se analizaron un total de 84 compuestos, de los cuales 21 también han sido objeto de estudio en el año 2016. Los compuestos analizados en ambos estudios han sido: alfa-HCH, beta-HCH, gamma-HCH, delta-HCH, aldrín, atrazina, clorfeninfos, clorpirifos, dicofol, dieldrín, dimetoato, endosulfán-alfa, endosulfán-sulfato, endrín, heptacloro, metoxicloro, paratión-metil, simazina, terbutilazina, tetradifón, trifluoralina.

El clorpirifos y la terbutilazina, detectados en el 2016, no fueron encontrados en los análisis de suelos realizados previamente en la cuenca. Por el contrario, pesticidas como el dicofol y el endosulfán-sulfato, que fueron detectados en los suelos que llevaban un año de regadío en 2008, no se han detectado en este estudio.

El Real Decreto 9/2005 del 14 de enero, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados (BOE 2005), contiene una lista de un total de 60 contaminantes orgánicos, para los cuales aparecen unos niveles de referencia para la protección de la salud humana en función del uso del suelo, en los que se distingue entre: uso industrial, uso urbano y otros usos (nivel de referencia utilizado en este estudio). De esos 60 contaminantes, se han llegado a analizar en la cuenca de Lerma 26, incluyendo también los análisis realizados de las muestras de suelo en 2008. Ninguno de los compuestos detectados en el 2016 aparece en el listado de contaminantes.

3.1.2. Metales

Los metales se encuentran en los suelos de forma natural y sus concentraciones están asociadas a ciclos biológicos y geoquímicos además de actividades humanas como puede ser la agricultura (Abollino et al., 2002). Los metales son imprescindibles para la vida y el crecimiento de las plantas, encontrándose en moléculas fundamentales como en determinadas proteínas.

Las concentraciones de los 19 metales analizados en el año 2016, los datos de los metales analizados en 2008 y las concentraciones indicadas en Boletín Oficial de Aragón (BOA 2008) se indican a continuación en la tabla 3.2.

Tabla 3.2: Concentraciones medias de metales en muestras de suelo y las concentraciones indicadas en la ley.

Metal	Tipo de cultivo					Valor de referencia* B.O.A.
	Maíz	Alfalfa	Cebolla	Puerro	Valores medios 2008	
Be (mg/kg)	0,88	0,89	0,96	1,09		0,8
V (mg/kg)	37,5	39,4	43,4	50,1		100
Cr (mg/kg)	25,2	25,8	28,3	32,8	30,3	80
Co (mg/kg)	3,6	3,8	4,1	4,8		15
Ni (mg/kg)	11,7	12,2	13,5	16,3	20,4	40
Cu (mg/kg)	28,2	21,8	13,8	15,9	8,4	28
Zn (mg/kg)	33,8	36,2	34,8	43,7	-	420
As (mg/kg)	5,52	5,10	8,00	6,83	2,1	26
Se (mg/kg)	1,59	2,05	1,79	1,96	0,8	20
Mo (mg/kg)	10,40	10,50	3,78	3,31		3
Ag (mg/kg)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1		1
Cd (mg/kg)	< 0,50	0,92	< 0,50	< 0,50	<0,8	1
Sb (mg/kg)	0,77	1,71	1,28	1,05		3
Ba (mg/kg)	161	157	181	211		890
Tl (mg/kg)	0,45	0,39	0,35	0,39		0,08
Pb (mg/kg)	14,0	15,9	16,0	18,1	17,3	45
Th (mg/kg)	3,36	3,67	3,98	4,32		18
U (mg/kg)	0,85	1,04	0,96	0,96		7
Hg (mg/kg)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,03	0,36

B.O.A. = Boletín Oficial de Aragón. * Valores denominados como otros usos de suelo en el B.O.A.

En las muestras tomadas cada metal se ha encontrado en unas magnitudes similares. La mayor diferencia proporcional de concentraciones entre dos muestras se ha encontrado en el molibdeno, cuya concentración en el suelo cultivado con maíz es 3 veces la del puerro.

En el estudio previo realizado en 2008, se analizaron los siguientes metales: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Se y Hg. En esos análisis se observó que no había diferencias significativas entre las concentraciones de cada metal en suelos no regados a suelos que llevaban 1, 2 y 3 años bajo riego a excepción del cobre, que descendía con los años (Abraham 2010).

Las concentraciones encontradas de cobre en los análisis del 2016 son superiores a las del 2008, que tenían una media de 8,4 mg/kg. También se han encontrado valores superiores en As y Se, que tenían un valor medio de 2,1 y 0,8 mg/kg respectivamente. Las concentraciones medias de Cr y Pb se mantienen, mientras que la de Ni ha descendido ligeramente.

En la Orden de 5 de mayo de 2008 del Departamento de Medio Ambiente de la Comunidad Autónoma de Aragón (BOA 2008), se establecieron unos niveles de referencia para la protección de la salud humana de metales pesados que se indican en la tabla 3.2. De los metales analizados en suelos, cuatro metales superan la concentración de referencia de la orden. Estos metales son el berilio, el cobre, el molibdeno y el talio.

Las concentraciones del berilio son ligeramente superiores al valor de referencia. Para el cobre, solamente una muestra de las cuatro supera el límite. El molibdeno y el talio superan el valor de referencia en las cuatro muestras. Los valores encontrados en el Talio son llamativos, ya que triplican los valores de referencia.

El talio es un elemento muy tóxico para los humanos y es asimilado por los cultivos (Wang et al., 2013). Aparece en concentraciones elevadas en zonas industriales. En suelos muy contaminados se han encontrado concentraciones entre 3,76mg/kg y 7,24 mg/kg de talio, valores muy elevados en comparación con los encontrados en la cuenca (Wang et al., 2013). En suelos cultivables en Francia se han detectado concentraciones de 0,29 mg/kg, valores algo menores que los de la cuenca de Lerma (Karbowska 2016).

El berilio puede causar problemas medioambientales en condiciones ácidas donde se moviliza en arroyos y puede ser tóxico para organismos acuáticos (Edmunds 2011). Un alto contenido en las plantas conlleva la reducción de la germinación y del tamaño de los tallos así como el crecimiento general de estas. En análisis realizados en suelos en lugares de los cinco continentes del mundo, las concentraciones están comprendidas entre 3,5 y 0,5 mg/kg, encontrándose en Europa las concentraciones más elevadas, 3,2 mg/kg (Shan et al, 2016).

El cobre puede llegar a ser tóxico a niveles elevados. La contaminación de este metal puede producirse por aplicación repetida de biosólidos en los cultivos (Lu et al., 2016).

El molibdeno es un elemento necesario para la plantas en procesos enzimáticos aunque a concentraciones de 0,005 mg/kg comienza a ser tóxico para estas. Se ha demostrado que combinando molibdeno y biofertilizantes, mejora el crecimiento de las plantas (Žemberyová et al., 2010).

3.2. Análisis de las aguas

3.2.1. Plaguicidas en muestras puntuales

En aguas se ha analizado un total de 35 plaguicidas. A continuación, en la tabla 3.3 se indican los plaguicidas que se han encontrado y sus correspondientes concentraciones en los diferentes puntos.

Tabla 3.3: Compuestos detectados en el laboratorio del IGME de Madrid.

Compuesto	Punto de muestreo						N.C.A. R.D. 817/2015	Val. R.D.	L.D.
	P _A	P _B	P _C	P _D	P _E	P _{Cuenca}			
Desetilatrastina (ng/l)	n.d.	n.d.	11,7	22,4	n.d.	18,7			
Atrastina (ng/l)	n.d.	n.d.	n.d.	<14,3	n.d.	<14,3	2000	Prio.	4,0
Terbutilastina (ng/l)	<9,0	159,7	21,0	37,4	<9,0	25,9	1000	Pref.	2,6
Gamma- HCH (ng/l)	<12,1	<12,1	<12,1	<12,1	<12,1	41,5			3,5
Acetocloro (ng/l)	<13,3	<13,3	<13,3	<13,3	<13,3	<13,3			3,8
Alaclor (ng/l)	<15,1	<15,1	<15,1	<15,1	<15,1	<15,1	700	Prio.	4,3
Metolacloro (ng/l)	<10,0	71,5	13,4	45,9	<10,0	27,3	1000	Pref.	2,8
Clorpirifos (ng/l)	<12,2	<12,2	<12,2	<12,2	<12,2	<12,2	100	Prio.	3,4
Procimidona (ng/l)	n.d.	<7,9	n.d.	<7,9	n.d.	n.d.			2,2

N.C.A. = norma de calidad ambiental; Val. = Valoración; Prio. = prioritario; Pref. = preferente; L.D. = Límite de detección;

De los plaguicidas estudiados, un total de 19 compuestos han sido analizados en aguas tanto en el año 2008 como en el 2016 y son: alfa-HCH, beta-HCH, gamma-HCH, alaclor, aldrín, atrastina, clorpirifos, desetilatrastina, dieldrín, dimetoato, endosulfán alfa, endrín, heptacloro, heptacloro-epoxi(A), heptacloro-epoxi(B), hexaclorobenceno, metolacloro, parantión metil y terbutilastina.

La atrastina, la desetilatrastina y la terbutilastina han sido detectadas tanto en 2008 como en el 2016. El alaclor, el gamma-HCH, el clorpirifos y el metolacloro no fueron detectados en el 2008 y sí en el 2016.

La terbutilastina y el metolaclor han sido detectadas por encima del límite de cuantificación en cuatro de las seis muestras, siendo el punto B donde mayor ha sido la concentración y son los compuestos que se han detectado en mayores concentraciones. La procimidona es el compuesto que menos se ha detectado, estando presente en los puntos B y D. En el punto A se han detectado 6 de los nueve compuestos y todos ellos por debajo del límite de cuantificación. El punto D es el único punto donde todos los compuestos han sido detectados. En el Punto Cuenca, es donde más compuestos se han detectado por encima del límite de cuantificación, un total de cuatro.

En el Real Decreto 817/2015 (BOE 2015), del 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental, se establecen las normas de calidad ambiental expresadas con unos valores de referencia para un total de 72 compuestos. Un total de 23 plaguicidas que aparecen en este

Real Decreto han sido analizados en la cuenca de Lerma, y ninguno de éstos ha incumplido los valores que se establecen en la legislación mencionada.

La desetilatrizona es un inhibidor de crecimiento de las plantas. Es un metabolito derivado de la atrazina y es relativamente estable en suelos y en aguas. Es frecuente que se encuentre en aguas subterráneas del Ebro en zonas agrarias (Heraldo, 2014).

La atrazina es un herbicida de la familia de las triazinas. Su uso está prohibido en la Unión Europea desde 2004 (ECHA, 2017). En otras zonas del mundo, como el medio-oeste Estados Unidos se han detectado altas concentraciones de atrazina, ya que es utilizado en cultivos como el de maíz (Stayner et al., 2017).

La terbutilazina, también se ha detectado en muestras de suelo (apartado 3.1.1). En Italia se ha encontrado frecuentemente en aguas subterráneas y superficiales (Stipičević et al., 2015) y se han obtenido concentraciones de hasta 83 ng/l en zonas muy contaminadas del río Llobregat (Proia et al., 2013).

El gamma-HCH, también conocido como lindano, es un compuesto tóxico, bioacumulativo y persistente (San Román et al., 2016). Se usó antiguamente como protector de transmisión de enfermedades de cultivos y su uso está prohibido desde el 2000 (ECHA, 2017).

El acetoclor, un herbicida muy extendido, tiene la característica de ser muy estable y persistente en el agua. Las concentraciones más comunes encontradas comprenden de los 50 hasta los 250 ng/l (Jiang et al., 2015). Su uso está prohibido en la Unión Europea desde 2009 (ECHA, 2017).

El alaclor es un herbicida de pre-emergencia, utilizado para el control anual de hierbas. Es utilizado en cultivos como maíz, soja, algodón, y cacahuetes (Tejada et al., 2017). En otros estudios realizados de aguas de España (rio, mar, lago, suministro urbano) los valores detectados se encuentran en un rango entre 0,05 y 51 µg/l (Gabaldón et al., 2002). Su uso está prohibido en la Unión Europea desde el 2009 (ECHA, 2017).

El metolaclo es uno de los pesticidas más importantes aplicados al maíz y otros cultivos. Es frecuente encontrar en muestras de aguas esta sustancia en zonas de Norte América siendo un problema para las especies acuáticas. Por ejemplo, en el 2003 las concentraciones medias en el medio Oeste de Estados Unidos fueron entre 1,55 y 0,73 µg/l (Mai et al., 2014).

El clorpirifos, también detectado en suelos (apartado 3.1.1), acorde con las normas de calidad ambiental (BOE, 2015), se establece un máximo admisible de media anual de 100 ng/l, medida no alcanzada en las muestras de agua tomadas en la zona de estudio. En estudios realizados en la cuenca del río Ebro entre los años 2010 y 2011 se ha encontrado clorpirifos de manera muy frecuente, siendo detectado en el 95% de las muestras, con concentraciones comprendidas entre 16,4 y 0,23 ng/l (Ccanccapa et al., 2016).

La procimidona es un fungicida que puede ser absorbido por las raíces de las plantas (Chen et al., 2010). En unos pozos situados en Almería se han encontrado concentraciones menores de 0,1 µg/l (Rodríguez 2002).

3.2.2. Metales en muestras puntuales

Al igual que en los suelos, pueden encontrarse metales en pequeñas concentraciones en las aguas. En la tabla 3.4 se muestran los valores de los metales obtenidos en los puntos de estudio.

Tabla 3.4: Concentraciones de metales de las muestras de aguas.

Elemento	P _A	P _B	P _C	P _D	P _E	P _{Cuenca}	R.D. 817/2015
Be (µg/L)	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,20	< 0,05	< 0,20	
Al (µg/L)	6,36	24,10	54,80	5,53	10,20	< 4,00	
V (µg/L)	1,39	2,22	3,05	3,26	0,80	2,80	
Cr (µg/L)	0,08	0,10	1,39	< 0,20	0,38	3,79	
Mn (µg/L)	< 0,50	4,11	4,43	< 2,00	< 0,50	< 2,00	
Fe (µg/L)	< 15,0	42,0	85,0	< 60	17,6	< 60,0	
Co (µg/L)	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,20	< 0,05	< 0,20	
Ni (µg/L)	0,74	1,42	< 1,00	< 2,00	< 0,50	< 2,00	34
Cu (µg/L)	2,04	3,10	1,47	< 0,80	0,31	< 0,80	
Zn (µg/L)	1,24	3,70	4,13	< 4,00	1,41	< 4,00	
As (µg/L)	2,29	2,66	1,34	2,26	1,72	1,70	
Se (µg/L)	0,50	1,04	2,30	5,71	< 0,50	4,54	
Mo (µg/L)	0,68	1,06	0,59	1,27	0,30	1,01	
Ag (µg/L)	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,20	< 0,05	< 0,20	
Cd (µg/L)	< 0,20	< 0,40	< 0,40	< 0,80	< 0,20	< 0,80	
Sb (µg/L)	0,16	0,25	0,15	< 0,20	0,09	< 0,20	
Ba (µg/L)	29,9	23,5	52,5	35,9	27,1	33,1	
Hg (µg/L)	< 0,5	< 1,0	< 1,0	< 2,0	< 0,5	< 2,0	0,07
Tl (µg/L)	0,28	0,30	< 0,10	< 0,20	0,16	< 0,20	
Pb (µg/L)	< 0,2	< 0,4	< 0,4	< 0,8	< 0,2	< 0,8	14
Th (µg/L)	< 0,05	< 0,10	< 0,10	< 0,20	< 0,05	< 0,20	
U (µg/L)	1,93	5,11	4,07	6,87	0,47	5,65	

Normas de calidad ambiental: concentración máxima admisible.

En el Real Decreto 817/2015 (BOE 2015) también se establecen las normas de calidad ambiental y se indica la concentración máxima permitida (medias anuales y puntuales) de nueve metales que son: Cd, Pb, Hg, Ni, As, Cu, Cr, Se, y Zn. Los valores encontrados no superan los valores permitidos del R.D.

Existen numerosos estudios de concentración de metales en ríos. Por ejemplo, en un estudio realizado en la provincia de Misiones, en Argentina, se han llegado a estudiar las concentraciones de metales en 24 ríos (Avigliano y Schenone, 2015). Metales como Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, V y Zn. Las concentraciones de la cuenca de Lerma son de media ligeramente menores que las medias de los ríos sudamericanos de ese estudio. Por otro lado, Ag, As, Be, Co, Cd, Se y U se encontraron por debajo de su límite de cuantificación, mientras que en la cuenca de Lerma el As, Se y U se encontraron en concentraciones mayores.

Hay metales como el caso del berilio, que la solubilidad en agua es muy pequeña a pH cercanos a 7. Debido a estas características, este metal tiende a sedimentarse. Aun así se han llegado a detectar concentraciones de hasta 0,035 mg/l en México (Shan et al, 2016).

En otros estudios realizados sobre los metales en ríos paquistaníes en zonas no industriales (Muhammad et al., 2011) se han encontrado concentraciones de cromo en aguas superficiales de hasta 22,7 µg/L, valores superiores a los detectados en la cuenca de Lerma.

El antimonio suele tener unas concentraciones típicas menores de 1 µg/L en aguas no contaminadas (Filella et al., 2002), datos que concuerdan con las concentraciones encontradas en la cuenca de Lerma.

En cuanto al talio se han encontrado en algunos puntos valores más altos en comparación con otros ríos libres de contaminación. En ríos del suroeste de Inglaterra no expuestos a metales de las minas se han detectado concentraciones de 0,013 µg/L (Tatsi y Turner, 2014). Las concentraciones de talio que se encuentran en aguas subterráneas no muy profundas de Polonia, se encuentran entre 24 y 26 µg/L (Karbowska 2016).

En zonas del río Kura en Azerbaijan afectadas por actividad humana como la agricultura y la industria no se han encontrado concentraciones de torio mayores de 0,1 µg/L (Ahmadov et al., 2016). Las concentraciones de la cuenca son <0,2 µg/L.

3.2.3. Plaguicidas en muestras compuestas

Con el tomador de muestras automático se ha estudiado la evolución de la concentración de algunos parámetros en el tiempo (apartado 2.1.2). Se han realizado dos periodos de mediciones, una del 26 de febrero al 1 de marzo de 2016 y la otra del 13 al 14 de septiembre de 2016, correspondiendo a un periodo de lluvias para observar el arrastre de contaminantes. Los resultados analíticos de plaguicidas de todas las muestras analizadas pueden verse en el [Anexo IV](#).

3.2.3.1 Periodo I (Febrero-Marzo 2016)

En este muestreo se realizaron un total de 15 mediciones, entre el 26-02-2016 a las 23:52:00 y el 1-03-2016 a las 8:00:00.

El tomamuestras recoge los datos del nivel de agua que hay en un determinado tiempo. Con el dato proporcionado del nivel de agua, se obtiene el caudal. Existe una relación directa entre el nivel y el caudal, es decir, un aumento en el nivel produce un incremento en el caudal. La evolución del caudal de la cuenca durante el primer periodo de mediciones se representa en figura 3.1.

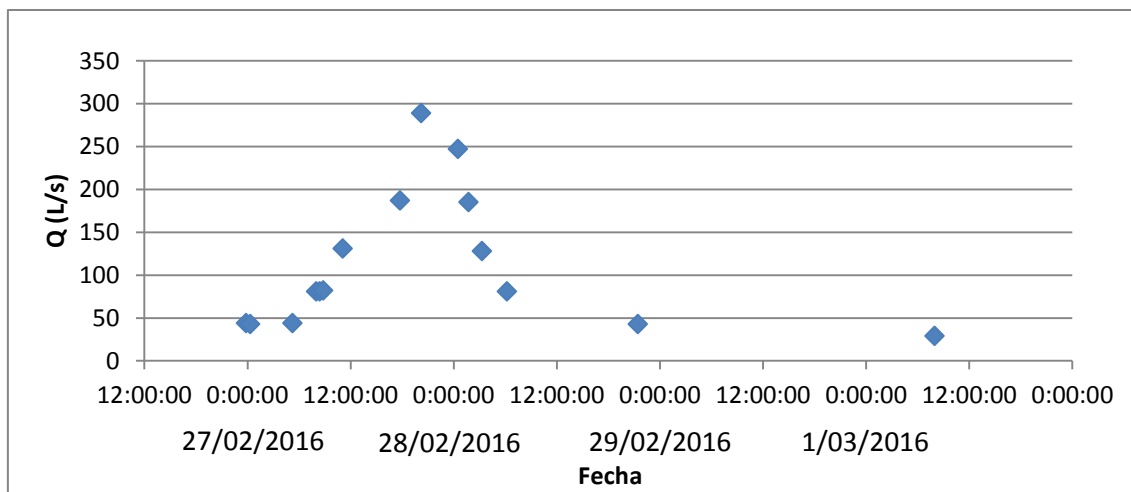


Figura3.1: Evolución del caudal del periodo I con respecto al tiempo.

Se puede comprobar en la gráfica que el nivel de caudal circulante por los arroyos aumenta hasta llegar a un máximo y comienza a descender hasta que llega a valores estables. Este es el comportamiento normal que se produce cuando hay precipitaciones en la zona de la cuenca.

Dieciocho son los plaguicidas que se han detectado en alguna muestra: atrazina, desetilatrastina, terbutilazina, acetoclor, metolacolor, clorpirifos, fluoranteno, oxifluorfen, endosulfan beta, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, diflufenican, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, cipermetrina, benzo(ghi)perileno y indeno(123,cd)pireno.

En ninguna de las muestras, se superan los valores indicados en el Real Decreto 817/2015. Cuatro compuestos detectados están incluidos en el Real Decreto 817/2015 como sustancias peligrosas prioritarias y son el benzo(b)fluoranteno, el benzo(k)fluoranteno, el benzo(ghi)perileno y el indeno(123,cd)pireno. En casi todas las muestras, estos compuestos se encuentran por debajo del límite de cuantificación a excepción de dos muestras del benzo(b)fluoranteno con concentraciones de 2,0 y 2,5 ng/L y una muestra del benzo(k)fluoranteno con una concentración de 3,8 ng/L.

En la muestra tomada en 27 de febrero a las 5:15 fue donde más plaguicidas se detectaron, un total de 17.

La atrazina, la terbutilazina y el metacolor, se han encontrado en la mayoría de las mediciones, aunque la atrazina en valores por debajo del límite de cuantificación. La terbutilazina y el metacolor han tenido un comportamiento prácticamente idéntico en los valores por encima del límite de cuantificación. Cuanto mayor ha sido el caudal, mayor transporte se produjo de estos dos plaguicidas.

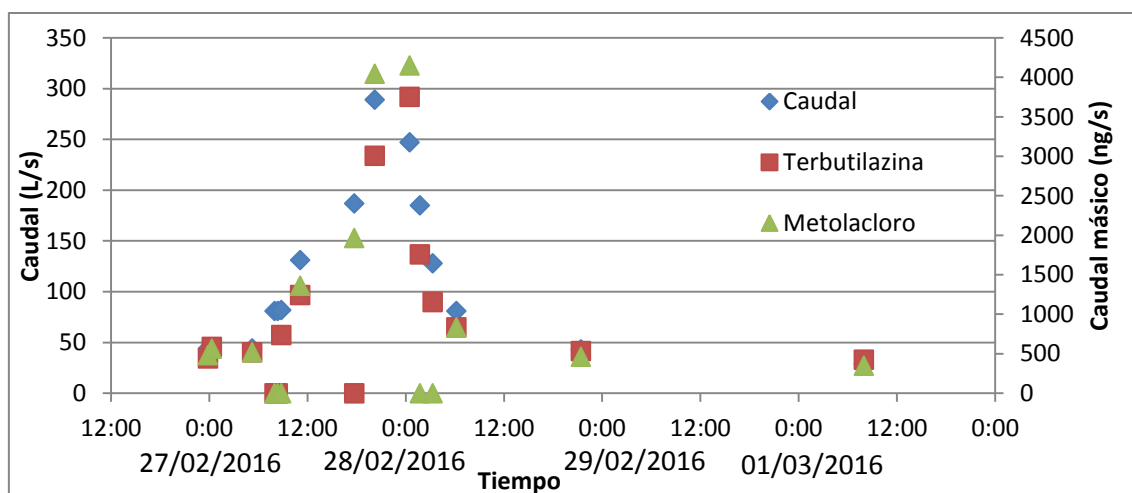


Figura 3.2: Evolución del caudal del arroyo y caudal másico del metolacoloro y terbutilazina con respecto al tiempo (periodo I).

Como se puede observar en la figura 3.2, se ha transportado una mayor cantidad de masa de metolacoloro y terbutilazina en el periodo que mayor caudal había.

A pesar de que el aumento del agua tiene un efecto diluyente sobre las concentraciones de los plaguicidas, apenas han disminuido las concentraciones en los momentos de mayor caudal debido al aumento de las masas transportadas de la terbutilazina y el metalocloro. Este comportamiento se ilustra en la gráfica 3.3.

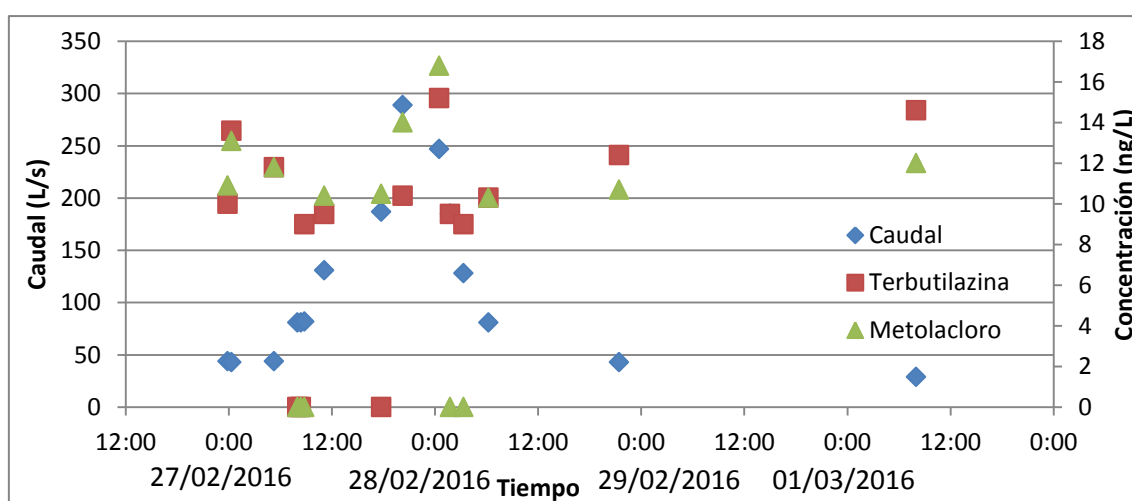


Figura 3.3: Caudal y concentración de metolacoloro y terbutilazina con respecto al tiempo (periodo I).

En el caso del metolacoloro y la terbutilazina en los tramos que mayor caudal circula, la concentración suele disminuir en la mayoría de los puntos. A pesar de la disminución de la concentración en estos periodos, la cantidad de flujo másico de la terbutilazina y el metalocloro es sustancialmente mayor debido al aumento de caudal.

La mayoría de los plaguicidas aparecen en pocas muestras tomadas en el tiempo o en cantidades por debajo del límite de cuantificación. Esto puede ser debido a que haya plaguicidas acumulados en el sedimento en zonas muy puntuales y que con el incremento del

caudal el agua arrastre estos sedimentos, diluyéndose el plaguicida en el agua. Un ejemplo de este suceso es el oxyfluoren, que solo se ha detectado en una muestra de todas las realizadas.

3.2.3.2 Periodo II (septiembre 2016)

En la figura 3.4 se muestra la evolución del caudal en este periodo.

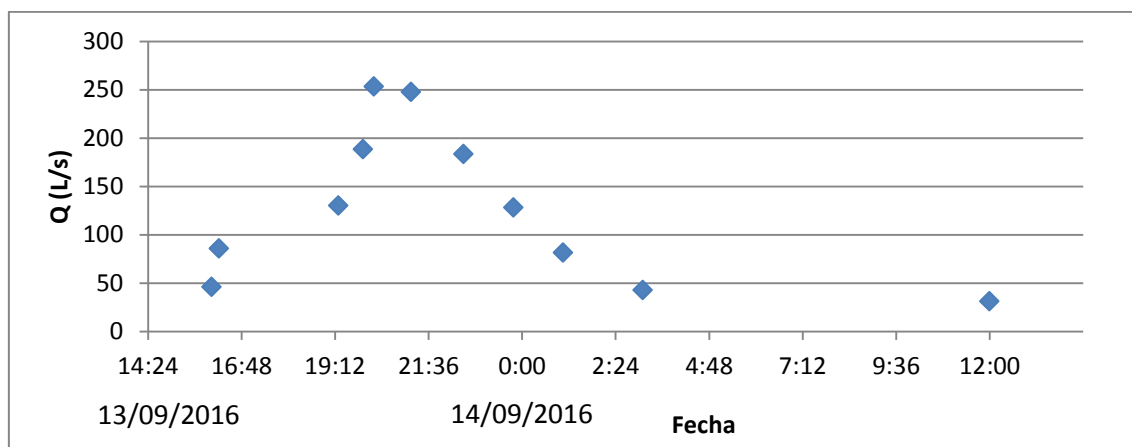


Figura 3.4: Evolución del caudal del periodo II con respecto al tiempo.

En esta sucesión de muestras se han detectado menos plaguicidas, un total de nueve: desetilatrazina, hexaclorobenceno, dimetoato, atrazina, terbutilazina, HCH-gamma, metolacoloro, clorpirifos y procimidona. Solamente se han encontrado valores superiores al límite de cuantificación para la desetil-atrazina, terbutilazina, acetocloro y metolacoloro. Estos valores superiores al límite de cuantificación se han detectado exclusivamente en la primera y en la última muestra (figura 3.5), cuando el caudal es más pequeño.

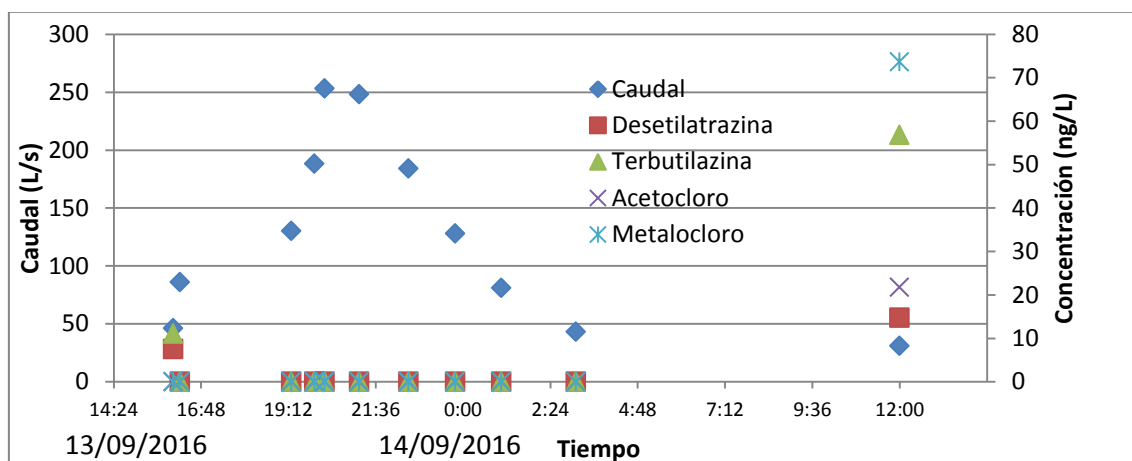


Figura 3.5: Evaluación del caudal y las concentraciones de los compuestos con valores superiores al límite de cuantificación con respecto al tiempo (periodo II).

El hexaclorobenceno, el dimetoato, el HCH-gamma y la procimidona no aparecieron en las muestras que se tomaron en el periodo anterior.

Solamente hay dos plaguicidas que han sido detectados en todas las muestras de las once realizadas que son la terbutilazina y el metacloro. A diferencia del otro periodo en la mayoría de las muestras estos dos plaguicidas se encuentran en concentraciones por debajo del límite

de cuantificación. Las muestras que se han podido cuantificar, coinciden con los periodos de tiempo que menos caudal llevaba el arroyo. El aumento del caudal disminuye la concentración de los plaguicidas.

Ninguno de los demás compuestos han sido detectados en al menos la mitad de las muestras, teniendo por lo tanto un comportamiento discontinuo como se ha visto en la mayoría de compuestos en el periodo de febrero.

3.3. Análisis de los sedimentos

3.3.1. Plaguicidas

De los 162 compuestos orgánicos analizados en sedimentos, solamente ha sido detectado un compuesto, la pendimetalina, que ha sido encontrada en los puntos P_D y P_{Cuenca} en concentraciones de $0,32 \pm 0,16$ mg/kg y $0,14 \pm 0,07$ mg/kg respectivamente.

La pendimetalina es un herbicida de preemergencia, y es utilizado ampliamente en cultivos (Venkata et al., 2007). Se absorbe fuertemente a la materia orgánica y minerales arcillosos que hacen que su movilidad sea escasa. Además es tóxico para animales invertebrados (Ni et al., 2016). Tiene poca solubilidad en el suelo y tarda mucho en deteriorarse y en estado líquido se deposita muy rápido (European Commission 2003).

Este compuesto no fue objeto de estudio en los estudios previos realizados en la cuenca (Abrahao 2010) y tampoco existe legislación acerca de la concentración permitida de pendimetalina en sedimentos. En un estudio realizado en un vivero de plantas se encontraron concentraciones en sedimentos de hasta 0,0143 mg/kg (Riley et al., 1994), valores diez veces inferiores en comparación con los de la cuenca. En el río Alamo, Baja California, que es una zona con actividad agrícola, se han llegado a detectar concentraciones de 0,0522 mg/kg (LeBlanc et al., 2003). No se han encontrado valores PEC y TEC para este plaguicida.

El valor TEC de un compuesto es la concentración por la que cualquier valor por debajo de éste, se espera que no ocurran efectos negativos a la fauna bentónica. El valor PEC de un compuesto es la concentración por la que cualquier valor por encima de éste, se espera que ocurran efectos adversos con frecuencia sobre la fauna bentónica. Si un compuesto detectado tiene una concentración comprendida entre los valores TEC y PEC, se dice que está en unos valores de incertidumbre (Macdonald et al. 2000; Veses 2015).

En la cuenca en los análisis del año 2008 (Abrahao 2010) se detectaron fenantreno, fluoranteno, pireno, criseno, dibenzo(ah)antraceno, benzo(ghi)perileno y 1,2,4-triclorobenceno, todos por debajo de los límites de 0,005 mg/kg. Ninguno de estos compuestos fue analizado en el año 2016.

3.3.2. Metales

Como es de esperar, parte de los metales que lleva el arroyo acaban sedimentando a lo largo de éste. Los valores que se han detectado en los análisis de este estudio se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5: Concentración de metales (valor medio) en muestras de sedimentos.

Elemento	P _{Secano}	P _A	P _B	P _C	P _D	P _E	P _{Cuenca}
Be (mg/kg)	0,89	0,91	1,67	1,96	1,75	1,60	1,61
V (mg/kg)	34,9	40,9	80,7	91,6	77,7	65	74,2
Cr (mg/kg)	23,7	26,8	50,4	58,0	50,2	42,6	47,6
Co (mg/kg)	3,5	3,9	8,2	8,1	7,0	6,5	6,7
Ni (mg/kg)	10,8	14,1	23,9	26,8	23,3	19,9	22,2
Cu (mg/kg)	72,1	12,5	17,1	23,0	16,8	12,5	16,3
Zn (mg/kg)	28,2	34,9	196,0	66,4	60,9	48,7	54,5
As (mg/kg)	5,68	5,19	7,96	8,80	7,31	8,58	7,57
Se (mg/kg)	1,51	1,93	2,65	2,70	4,32	2,86	3,39
Mo (mg/kg)	1,42	0,85	2,99	3,11	8,46	12,90	13,60
Ag (mg/kg)	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	0,15	< 0,10
Cd (mg/kg)	< 0,50	0,61	< 0,50	0,88	< 0,50	< 0,50	< 0,50
Sb (mg/kg)	1,27	3,71	12,60	2,11	7,91	1,72	2,06
Ba (mg/kg)	203	178	276	304	284	264	265
Tl (mg/kg)	0,29	0,32	0,58	0,71	0,59	0,39	0,38
Pb (mg/kg)	13,5	16,1	21,4	16,7	19,9	15,0	16,0
Th (mg/kg)	3,91	4,17	6,73	6,82	6,13	6,51	6,39
U (mg/kg)	1,07	0,97	1,61	1,52	1,72	1,57	1,56
Hg (mg/kg)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

En los análisis realizados en el año 2008 en la cuenca de Lerma (Abrahamo 2010) se realizaron análisis de sedimentos en los mismos puntos de los siguientes nueve metales: Hg, Cd, As, Cr, Cu, Ni, Pb, Se, Zn. Los valores máximos encontrados en las muestras en 2016 fueron superiores a las concentraciones máximas del 2008 para todos metales a excepción del zinc. Esto hace indicar que la concentración de metales en los sedimentos ha aumentado desde 2008 en la cuenca.

En la tabla 3.6 se presentan valores medios de cada metal de los siete puntos analizados. Los valores son superiores si se comparan con los resultados obtenidos en el 2008.

Tabla 3.6: Valores medios de los metales de los siete puntos analizados en los dos estudios realizados en muestras de sedimentos.

Elemento	2016	2008	incremento
Cr (mg/kg)	42,8	21,5	99%
Ni (mg/kg)	20,1	17,5	15%
Cu (mg/kg)	24,3	8,7	180%
As (mg/kg)	7,3	2,5	192%
Se (mg/kg)	2,8	0,8	246%
Pb (mg/kg)	16,9	9,8	73%

Los valores de los metales se han llegado hasta triplicar como es el caso del selenio, el cobre y el arsénico en una diferencia de ocho años.

En cuanto a la legislación de contaminación por metales de sedimentos, no existe ninguna que indique los valores límite que causan peligrosidad en el medio. Teniendo en cuenta los valores TEC de las tablas de calidad de sedimentos fluviales (Veses 2015), hay elementos que han superado estas concentraciones, que se indican en la siguiente tabla 3.7.

Tabla 3.7: Lugares donde se han superado los valores TEC.

Elemento	Valor TEC	Puntos superado TEC	Valor PEC
As (mg/kg)	9,79	-	33,0
Cd (mg/kg)	0,99	-	4,98
Cr (mg/kg)	43,4	P _B = 50,4	111
		P _C = 58,0	
		P _D = 50,2	
		P _{Cuenca} = 47,6	
Cu (mg/kg)	31,6	P _{Secano} = 72,1	149
Pb (mg/kg)	35,8	-	128
Hg (mg/kg)	0,18	-	1,06
Ni (mg/kg)	22,7	P _B = 23,9	48,6
		P _C = 26,8	
		P _D = 23,3	
Zn (mg/kg)	121	P _B = 196,0	459

Estos valores encontrados todavía están lejos de acercarse a los valores PEC, pero existe un riesgo dado el aumento de las concentraciones producido en ocho años.

La intensificación de la agricultura puede producir un incremento de metales en los sedimentos de los ríos cercanos a esta práctica. En zonas agrícolas en el lago Chao, se encontraron incrementos en las concentraciones de Cd desde 0,064 a 0,176 mg/kg, de Pb de 7,75 a 12,33 mg/kg y de Zn de 59,75 a 96,82mg/kg (Tang et al., 2014). En comparación con los valores obtenidos en el área de estudio, las concentraciones de Cd y Pb son moderadamente superiores en la cuenca de Lerma y las de Zn menores.

En un estudio realizado entre los cabos Orange y Maguari, donde desemboca el río Amazonas, libre de fuentes de contaminación, se encontraron valores del cobalto en sedimentos entre 14,3 y 48,8 mg/kg (Wanzeller et al., 2006), valores más elevados que los que se han encontrado en la cuenca. En el río Orinoco, Venezuela, se han encontrados valores promedios de cobalto de 5,37mg/kg (Marquez et al., 2012) muy similares a los de la cuenca.

En el río Colorado, México, se han analizado en un estudio concentraciones de Se, Mo y U. Se obtuvieron unos valores máximos de 2,3, 0,95 y 1,8 mg/kg respectivamente (Orozco et al., 2011). Las concentraciones de Uranio son similares a las encontradas en la cuenca y las concentraciones de Se y Mo en la cuenca son superiores a las del estudio, especialmente el molibdeno.

El río Tunca se sitúa entre la frontera de Bulgaria y Turquía y está afectado por prácticas agrarias. Ha sido objeto de estudio y se han obtenido las siguientes concentraciones medias en sedimentos: 0,658 mg/kg de V, 0,011 mg/kg de Sb y 0,047 mg/kg de Ag (Tokatli y Baştatli, 2016). Los valores que se han detectado en la cuenca de Lerma de V y de Sb son ostensiblemente superiores.

En los lagos del Parque Nacional de las Montañas Rocosas, E.E.U.U. se han encontrado concentraciones de talio comprendidas entre 0,13 y 0,3 mg/kg (CCME, 1999). Concentraciones ligeramente inferiores a las de la cuenca. En el río Gardon en Francia las concentraciones de sedimento de talio están comprendidas entre los 0,03 y los 13 mg/kg (Karbowska 2016).

En la zona de la laguna de Limoncocha, Ecuador, se analizaron los sedimentos encontrándose valores de bario entre 5,1 y 237 mg/kg (Gómez 2005). Los valores encontrados en la cuenca son superiores, habiéndose detectado en una muestra, una cantidad de 304mg/kg.

4. Conclusiones

En la cuenca de Lerma no ha habido problemas de contaminación hasta los estudios del año 2008. Tras la evaluación y discusión se ha llegado a las siguientes conclusiones:

Respecto a la contaminación del suelo:

- Los plaguicidas encontrados son: cipermetrina, clorpirifos, terbutilazina, ciprodinil, pendimetalina y azoxistrobín.
- Los plaguicidas detectados cumplen con las normas de calidad ambiental establecidas en Real Decreto 9/2005 del 14 de enero.
- Se han detectado en las muestras berilio, cobre, molibdeno, y talio en concentraciones mayores que indica la Orden de 5 de mayo de 2008 del Departamento de la Comunidad Autónoma de Aragón de Medio Ambiente. Los valores de todas las muestras de talio son elevados en comparación con la Orden aunque se conocen valores similares en otros suelos de Europa.

Respecto a la contaminación de muestras puntuales de agua:

- Los plaguicidas detectados han sido: destil-atrazina, atrazina, gamma-HCH, acetocloro, alaclor, metolacoloro, clorpirifos y procimidona.
- Se han detectado plaguicidas muy persistentes en el medio como la atrazina, el gamma-HCH, el acetocloro, el alaclor y la procimidona, los cuales, su uso está prohibido por la Unión Europea.
- Todos los plaguicidas y metales analizados cumplen las normas de calidad ambiental establecidos en el Real Decreto 817/2015.

Respecto a la contaminación de muestras compuestas de aguas:

- Los plaguicidas detectados han sido: atrazina, desetilatrazina, terbutilazina, acetocloro, metolacoloro, clorpirifos, dimetoato, fluoranteno, procimidona, oxifluorfen, beta endosulfan, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, diflufenican, benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, cipermetrina, benzo(ghi)perileno y indeno(123,cd)pireno.
- Los compuestos benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno y indeno(123,cd)pireno están denominados como sustancias peligrosas prioritarias en el Real Decreto 817/2015. Las muestras analizadas cumplen las normas de calidad ambiental establecidos en el Real Decreto 817/2015.
- Cuanto mayor es el caudal, mayor es la cantidad de plaguicidas arrastrados.
- Un aumento de caudal considerable permite el arrastre de determinados compuestos que forman parte del sedimento.

Respecto a la contaminación de sedimentos:

- Solamente ha sido detectado un plaguicida: la pendimetalina.
- Se ha producido un incremento considerable en la concentración de los metales con respecto al año 2008.
- En el Cr, Cu, Ni y el Zn se han encontrado concentraciones superiores a las que implican tener un riesgo nulo según las guías de calidad consultadas.
- Ningún metal analizado ha alcanzado valores de amenaza al medio acorde a las guías de calidad consultadas.

La cuenca de Lerma se encuentra en un estado correcto pero mejorable y no ha habido cambios importantes durante estos años. Para estudios posteriores se deberá comprobar si se siguen detectando plaguicidas que no están permitidos legalmente, la concentración de talio en el suelo y la evolución con respecto al tiempo de las concentraciones de metales en los sedimentos.

5. Bibliografía

Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Mentasti, E., Sarzanini, C. y Petrella, F.(2002). Heavy metals in agricultural soils from Piedmont, Italy. Distribution, speciation and chemometric data treatment. *Chemosphere* 49(6), 545-557.

Abrahao, R. (2010) *Impactos ambientales del riego: La transformación de la cuenca de Lerma* Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España.

Abrahao, R., Sarasa, J., Causapé, J., Garcia-Garizabal, I. y Ovelleiro, J.L. (2011). Influence of irrigation on the occurrence of organic and inorganic pollutants in soil, water and sediments of a Spanish agrarian basin (Lerma). *Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria* 9(1), 123-134.

Ahmadov, M.M., Humbatov, F.Y., Balayev, V.S. y Suleymanov, B.A.(2016). Uranium and Thorium Determination in Water Samples Taken along River Kura. *Journal of Materials Science and Engineering* 6(3-4), 80-84.

Álvarez, P.M., Quiñones, D.H., Terrones, I., Rey, A. y Beltrán, F.J.(2016). Insights into the removal of terbuthylazine from aqueous solution by several treatment methods. *Water Research* 98, 334-343.

Avigliano, E. y Schenone, N. F. (2015). Human health risk assessment and environmental distribution of trace elements, glyphosate, fecal coliform and total coliform in Atlantic Rainforest mountain rivers (South America). *Microchemical Journal* 122, 149-158.

Bermúdez-Couso, A., Arias-Estévez, M., Nóvoa-Muñoz, J. C., López-Periago, E., Soto-González, B. y Simal-Gándara, J. (2007). Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards. *Water Research* 41(19), 4515-4525.

BOA (2008). B.O.A. número 75 de 6 de junio de 2008. Orden de 5 de mayo de 2008, por la que se procede al establecimiento de los niveles genéricos de referencia para la protección de la salud humana de metales pesados y otros elementos traza en suelos de la Comunidad Autónoma de Aragón. Aragón, Departamento de Medio Ambiente.

BOE (2005). B.O.E. número 15 de 18 de enero de 2005. Real Decreto 9/2005, por el que se establece la relación de actividades potencialmente contaminantes del suelo y los criterios y estándares para la declaración de suelos contaminados. 1833-1843.

BOE (2015). B.O.E. número 219 de 12 de Septiembre de 2015. Real Decreto 817/2015, de 11 de septiembre, por el que se establecen los criterios de seguimiento y evaluación del estado de las aguas superficiales y las normas de calidad ambiental.

Ccancapa A., Masiá A., Navarro-Ortega A., Picó Y. y Barceló D. (2016). Pesticides in the Ebro River basin: Occurrence and risk assessment. *Environmental Pollution* 211, 414-424.

Causapé, J. (2002) *Repercusiones medioambientales de la agricultura sobre los recursos hídricos de la comunidad de regantes Nº V de Bardenas (Zaragoza)*.Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza.

CCME(1999). Canadian Soil Quality Guidelines for the Protection of Environmental and Human Health: Thallium. Última consulta 11/03/2017 recuperado de <http://cegg-rcqe.ccme.ca/download/en/282>.

Chen, L., Li, X-S., Wang, Z-Q., Pan, C-P. y Jin, R-C. (2010). Residue dynamics of procymidone in leeks and soil in greenhouses by smoke generator application. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73(1), 73-77.

Díez, C. (2008). *Diseño y aplicación de métodos multirresiduo de herbicidas en suelo y cebada para el control y protección del hábitat de la avutarda* (Tesis Doctoral). Universidad de Valladolid.

ECHA(2017). "European Chemicals Agency." Última consulta: 14/03/2017, recuperado de <https://echa.europa.eu/information-on-chemicals/pic/chemicals>.

Edmunds, W. M. (2011). Beryllium: Environmental Geochemistry and Health Effects A2 - Nriagu, J.O. *Encyclopedia of Environmental Health*. Burlington, Elsevier, 293-301.

European-Commission (2015). Guidance document on analytical quality control and method validation procedures for pesticides residues analysis in food and feed. *SANTE/11945/2015*.

European Commission (2003). Review report for the active substance pendimethalin. Heath & Consumer Protection Directorate-General.

Fang, C., Chen, F., Chen, C., Liu, C., Wong, L., Liu, Y. y Su, J. (2013). Cyprodinil as an activator of aryl hydrocarbon receptor. *Toxicology* 304, 32-40.

FAO (2003). *Unlocking the water potential of agriculture. Food and Agriculture Organization of the United Nations*. Última consulta 13/03/2017, recuperado de <http://www.fao.org/docrep/006/y4525e/y4525e00.htm>

FAO (2004). *Perspectivas a largo plazo: el panorama de la agricultura, informe resumido*. Última consulta 13/03/2017, recuperado de <http://www.fao.org/docrep/004/y3557s/y3557s06.htm>

FAO (2009). *Cumbre Mundial sobre la Seguridad Alimentaria: Alimentar al mundo, erradicar el hambre*. Última consulta 13/03/2017 recuperado de http://www.fao.org/fileadmin/templates/wsfs/Summit/WSFS_Issues_papers/Background_papers/K6077S_WSFS_2009_INF_2_09.pdf

Filella, M., Belzile, N. y Chen, Y. W. (2002). Antimony in the environment: A review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* 57(1-2), 125-176.

Gabaldón, J. A., Cascales, J. M., Maquieira, A. y Puchades, R. (2002). Rapid trace analysis of alachlor in water and vegetable samples. *Journal of Chromatography A* 963(1-2), 125-136.

Gámiz, B., Celis, R., Cox, L., Hermosín, MC y Cornejo, J. (2010). Efecto de la adición de alperujo en las pérdidas de lixiviación y escorrentía del herbicida terbutilazina en un suelo de olivar. *Spanish Journal of Rural Development* 1(2), 57-64.

García, C., Moreno, J.L., Hernández, M.T. y Polo, A. (2002). Metales pesados y sus implicaciones en la calidad del suelo. *Ciencia y medio ambiente*, 125-138.

Gómez-Gutiérrez, A.I., Jover, E., Bodineau, L., Albaigés, J., Bayona, J.M. (2006). Organic contaminant loads into the Western Mediterranean Sea: Estimate of Ebro River inputs. *Chemosphere* 65 (2), 224-236.

Gómez, G. D. (2005). Estudio de los sedimentos de la laguna de Limoncocha (Provincia de Sucumbíos-Ecuador). Facultad de Ciencias Ambientales, Universidad Internacional SEK (Tesis doctoral).

Heraldo (20 de noviembre de 2014)"¿Qué es el desetilatrazina?" HERALDO DE ARAGÓN. http://www.heraldo.es/noticias/aragon/zaragoza_provincia/2014/11/20/que_desetilatrazina_323206_1101025.html

Herrero-Hernández, E., Marín-Benito, J. M., Andrades, M. S., Sánchez-Martín, M. J. y Rodríguez-Cruz, M. S. (2015). Field versus laboratory experiments to evaluate the fate of azoxystrobin in an amended vineyard soil. *Journal of Environmental Management* 163, 78-86.

Hoai, P.M., Sebesvari, Z., Minh, T.B., Viet, P.H. y Renaud, F.G.(2011). Pesticide pollution in agricultural areas of Northern Vietnam: Case study in Hoang Liet and Minh Dai communes. *Environmental Pollution* 159(12), 3344-3350.

Jiang, J., Wu, S., Liu, X., Wang, Y., An, X., Cai, L. y Zhao, X. (2015). Effect of acetochlor on transcription of genes associated with oxidative stress, apoptosis, immunotoxicity and endocrine disruption in the early life stage of zebrafish. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 40(2), 516-523.

Jørgensen, L.F., Kjær, J., Olsen, P. y Rosenbom, A.E.(2012). Leaching of azoxystrobin and its degradation product R234886 from Danish agricultural field sites. *Chemosphere* 88(5), 554-562.

Jursík, M., Hamouzová, K., Soukup, J. y Šuk, J. (2016). Effect of nonwoven fabric cover on the efficacy and selectivity of pendimethalin in lettuce. *Scientia Horticulturae* 200, 7-12.

Karbowska, B. (2016). Presence of thallium in the environment: sources of contaminations, distribution and monitoring methods. *Environ Monit Assess* 188, 640.

LeBlanc, L.A., Orlando, J.L., and Kuivila, K.M. (2004). Pesticide concentrations in water and in suspended and bottom sediments in the New and Alamo Rivers, Salton Sea watershed, California, April 2003. *U.S. Geological Survey Data Series* 104, 15 p.

Lu, T., Li, J., Wang, X., Ma, Y., Smolders, E. y Zhu, N. (2016). Derivation of ecological criteria for copper in land-applied biosolids and biosolid-amended agricultural soils. *Journal of Environmental Management* 183, Part 3, 945-951.

MacDonald DD, Ingersoll CG, Berger TA (2000) Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Arch Environ Contam Toxicol* 39,20-31.

Mai, H., Gonzalez, P., Pardon, P., Tapie, N., Budzinski, H., Cachot, J. y Morin, B. (2014). Comparative responses of sperm cells and embryos of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*) to exposure to metolachlor and its degradation products. *Aquatic Toxicology* 147, 48-56.

Marquez, A., Garcia, A., Senior, W., Martínez, G., González, A. y Fermín, I. (2012). Metales pesados en sedimentos superficiales del río Orinoco, Venezuela. *Boletín institucional Oceanográfico, Venezuela* 51, 3-18.

Merchán, D., Causapé, J., Abrahao, R. y García-Garizabal, I. (2015). Evaluación de un nuevo regadío a lo largo de 10 años: Balances hídricos, calidad del riego y contaminación por sales y nitratos. *XXXIII Congreso Nacional de Riegos, Universidad Politécnica de Valencia*.

Moreno, E., Aldana, L., Silveira, M., Rodríguez, G., Valenzuela, A. y Meza, M. (2012). Análisis de piretroides en suelo y agua de zonas agrícolas y urbanas de los valles del Yaqui y Mayo. *Revista internacional de contaminación ambiental* 28(4), 303-310.

Muangphra, P., Sengsai, S. y Gooneratne, R. (2015). Earthworm Biomarker Responses on Exposure to Commercial Cypermethrin. *Environmental Toxicology* 30(5), 597-606.

Muhammad, S., Shah, M. T. y Khan, S. (2011). Health risk assessment of heavy metals and their source apportionment in drinking water of Kohistan region, northern Pakistan. *Microchemical Journal* 98(2), 334-343.

Ni, H., Yao, L., Li, N., Cao, Q., Dai, C., Zhang, J., He, Q. y He, J. (2016). Biodegradation of pendimethalin by *Bacillus subtilis* Y3. *Journal of Environmental Sciences* 41, 121-127.

Orozco Durán, A., Daesslé, L.W., Gutiérrez Galinzo, E.A. y Muñoz Barbosa, A. (2011). Distribution of Selenium, Molybdenum and Uranium in Sediment Cores from the Colorado River Delta, Baja California, Mexico. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 88(1), 104-107.

Orta Arrazcaeta, L. (2002). Contaminación de las aguas por plaguicidas químicos. *Fitosanidad*, 6(3) 55-62.

Proia, L., Osorio, V., Soley, S., Köck-Schulmeyer, M., Pérez, S., Barceló, D., Romaní, A. M. y Sabater, S. (2013). Effects of pesticides and pharmaceuticals on biofilms in a highly impacted river. *Environmental Pollution* 178, 220-228.

PUBCHEM(2017) Última visita: 17/04/2017, recuperado de <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Riley, M., Renee J. Keese, N. Dwight Camper, Ted Whitwell, & P. Chris Wilson. (1994). Pendimethalin and Oxyfluorfen Residues in Pond Water and Sediment from Container Plant Nurseries. *Weed Technology*, 8(2), 299-303.

De Rodriguez Fernandez-Alba, A. y Agüera López, A. (2002). *Evaluación y seguimiento de plaguicidas en aguas subterráneas y superficiales*. Última visita: 12/03/2017, recuperado de: https://books.google.es/books/about/Evaluaci%C3%B3n_y_seguimiento_de_plaguicidas.html?id=LOlkG999T28C&printsec=frontcover&source=kp_read_button&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

San Román, I., Galdames, A., Alonso, M. L., Bartolomé, L., Vilas, J. L. y Alonso, R. M. (2016). Effect of coating on the environmental applications of zero valent iron nanoparticles: the lindane case. *Science of The Total Environment* 565, 795-803.

Shan, N.S., Tanveer, M., Hussain, S y Yang, G. (2016). Beryllium in the environment: Whether fatal for plant growth? *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 15, 549-561.

Stayner, L. T., Almberg, K., Jones, R., Graber, J., Pedersen, M. y Turyk, M. (2017). Atrazine and nitrate in drinking water and the risk of preterm delivery and low birth weight in four Midwestern states. *Environmental Research* 152, 294-303.

- Stipičević, S., Galzina, N., Udiković-Kolić, N., Jurina, T., Mendaš, G., Dvorščak, M., Petrić, I., Barić, K. y Drevenkar, V. (2015). Distribution of terbuthylazine and atrazine residues in crop-cultivated soil: The effect of herbicide application rate on herbicide persistence. *Geoderma* 259–260, 300-309.
- Tang, W., Ao, L., Zhang, H. y Shan, B. (2014). Accumulation and risk of heavy metals in relation to agricultural intensification in the river sediments of agricultural regions. *Environmental Earth Science* 71(9), 3945-3951.
- Tatsi, K. y Turner, A. (2014). Distributions and concentrations of thallium in surface waters of a region impacted by historical metal mining (Cornwall, UK). *Science of The Total Environment* 473–474, 139-146.
- Tejada, M., Rodríguez-Morgado, B., Gómez, I. y Parrado, J. (2014). Degradation of chlorpyrifos using different biostimulants/biofertilizers: Effects on soil biochemical properties and microbial community. *Applied Soil Ecology* 84, 158-165.
- Tejada, M., Morillo, E., Gómez, I., Madrid, F. y Undabeytia, T. (2017). Effect of controlled release formulations of diuron and alachlor herbicides on the biochemical activity of agricultural soils. *Journal of Hazardous Materials* 322, Part B, 334-347.
- Tokatli, C. y Baştatli, Y. (2016). Trace and Toxic Element Levels in River Sediments. *Polish Journal of environmental studies*. 25(4), 1715-1720.
- UNE (2009). Alimentos de origen vegetal. Determinación de residuos de plaguicidas utilizando GC-MS y/o LC-MS /MS seguido de extracción/división de acetonitrilo y método de purificación dispersiva SPE-QuEChERS. UNE-EN 15662:2009.
- USEPA (1994). Method 200.2, Revision 2.8: Sample preparation procedure for spectrochemical determination of total recoverable elements. Environmental monitoring systems laboratory, office of research and development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio.
- USEPA (1995). QA/QC Guidance for sampling and analysis of sediments, water and tissues for dredged material evaluations. United States Environmental Protection Agency, Washington DC, USA.
- Venkata Mohan, S., Rama Krishna, M., Muralikrishna, P., Shailaja, S. y Sarma, P. N. (2007). Solid phase bioremediation of pendimethalin in contaminated soil and evaluation of leaching potential. *Bioresource Technology* 98(15), 2905-2910.
- Veses Roda, O. (2015). *Investigación de la aplicación de diferentes metodologías de diagnóstico para la evaluación de la calidad de sedimentos fluviales y marinos de España*. Tesis Doctoral. Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente, Universidad de Zaragoza.
- Wang, C., Chen, Y., Liu, J., Wang, J., Li, X., Zhang, Y. y Liu, Y. (2013). Health risks of thallium in contaminated arable soils and food crops irrigated with wastewater from a sulfuric acid plant in western Guangdong province, China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 90, 76-81.
- Wanzeller, G., Pinheiro, S. y Marques, F. (2006). Determination of trace elements (Zn, Co and Ni) in sediments at the Amazon Continental Shelf on influence of the Amazon River discharge. *Acta Amazonica* 36(3), 321-326.

Žemberyová, M., Hagarová, I., Zimová, J., Barteková, J. y Kuss, H. M. (2010). Determination of molybdenum in extracts of soil and sewage sludge CRMs after fractionation by means of BCR modified sequential extraction procedure. *Talanta* 82(2), 582-586.

Zhang, X., Shen, Y., Yu, X. y Liu, X.(2012). Dissipation of chlorpyrifos and residue analysis in rice, soil and water under paddy field conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 78, 276-280.

ANEXOS

ANEXO I: Análisis de muestras de suelo y sedimento.

Tabla I.1: Compuestos analizados por Cromatografía de Gases-Espectrometría de masas, GC-MS/MS.

L.C.: Límite de cuantificación.

Compuesto	unidades	L.C.	Compuesto	unidades	L.C.
Acitracín	mg/kg	0,01	Fluvalinato	mg/kg	0,01
Atrazina	mg/kg	0,01	Fosalone	mg/kg	0,01
Bifentrín	mg/kg	0,01	Fosmet	mg/kg	0,01
Bromopropilato	mg/kg	0,01	Heptacloro	mg/kg	0,01
Bupirinato	mg/kg	0,01	Heptenofos	mg/kg	0,01
Ciflutrín (suma de isómeros)	mg/kg	0,01	Iprodiona	mg/kg	0,01
cipermetrín (Suma de isómeros)	mg/kg	0,01	Isofenfos-metil	mg/kg	0,01
ciprodinil	mg/kg	0,01	Lambda cihalotrín	mg/kg	0,01
clorfeninfos	mg/kg	0,01	Metoxicloro	mg/kg	0,01
clorpirifos	mg/kg	0,01	Metribuzina	mg/kg	0,01
clorpirifos-metil	mg/kg	0,01	Ortofenilfenol	mg/kg	0,01
clortalonil	mg/kg	0,05	Paratión	mg/kg	0,01
cis-deltametetrín	mg/kg	0,01	Paratión-metil	mg/kg	0,01
Dianzinón	mg/kg	0,01	Pendimetalina	mg/kg	0,01
Diclorán	mg/kg	0,01	Permetrín	mg/kg	0,01
Diclorvós	mg/kg	0,01	Pirazofos	mg/kg	0,01
Dicofol	mg/kg	0,01	Piridaben	mg/kg	0,01
Dieldrín(Aldrín-Dieldrín)	mg/kg	0,01	Piridafentión	mg/kg	0,01
Dieldrín	mg/kg	0,01	Primetanil	mg/kg	0,01
Aldrín	mg/kg	0,01	Pirimicarb	mg/kg	0,01
Difenilamina	mg/kg	0,01	Pirimifos-metil	mg/kg	0,01
Endosulfán (suma de isómeros)	mg/kg	0,01	Procimidona	mg/kg	0,01
Endosulfán - alfa	mg/kg	0,01	Profenofos	mg/kg	0,01
Endosulfán- beta	mg/kg	0,01	Quinometionato	mg/kg	0,05
Endosulfán- sulfato	mg/kg	0,01	Simazina	mg/kg	0,01
Endrín	mg/kg	0,01	Terbutilazina	mg/kg	0,01
Etión	mg/kg	0,01	Tetraclorinfos	mg/kg	0,01
Etoprofos	mg/kg	0,01	Tetradifón	mg/kg	0,01
Fenamifos	mg/kg	0,01	Triazofos	mg/kg	0,01
Fenarimol	mg/kg	0,01	Trifluralina	mg/kg	0,01
Fenitrotión	mg/kg	0,01	Vinclozolina	mg/kg	0,01
Fenpropatrín	mg/kg	0,01	alfa-HCH	mg/kg	0,01
Fenotrín	mg/kg	0,01	beta-HCH	mg/kg	0,01
Fensulfothión	mg/kg	0,01	gamma-HCH(lindano)	mg/kg	0,01
Fentión	mg/kg	0,01	delta-HCH	mg/kg	0,01
Fentoato	mg/kg	0,01	épsilon-HCH	mg/kg	0,01
Fenvalerato	mg/kg	0,01	Suma de isómeros (excepto gamma)	mg/kg	0,01

Tabla I.2: Compuestos analizados por cromatografía de gases con detectores, ECD.

Compuesto	Unidades	L.C.
Captán	mg/kg	0,02

Tabla I.3: Compuestos analizados por cromatografía de gases con detectores, MS.

Compuesto	Unidades	L.C.
Folpet	mg/kg	0,02

Tabla I.4: Compuestos analizados por cromatografía Líquidos- Espectrometría masas, CL-MS/MS

Compuesto	Unidades	L.C.	Compuesto	Unidades	L.C.
Abamectina	mg/kg	0,01	Metalaxil	mg/kg	0,01
Acefato	mg/kg	0,01	Metamidofos	mg/kg	0,01
Acetamiprid	mg/kg	0,01	Metidación	mg/kg	0,01
Aldicarb	mg/kg	0,01	Metiocarb	mg/kg	0,01
Azinfos-metil	mg/kg	0,01	Metomilo+tiodicarb	mg/kg	0,01
Azoxistrobín	mg/kg	0,01	Metomilo	mg/kg	0,01
Bitertanol	mg/kg	0,01	Tiodicarb	mg/kg	0,01
Boscalid	mg/kg	0,01	Metoxifenoazida	mg/kg	0,01
Bruprofezin	mg/kg	0,01	Miclobutanil	mg/kg	0,01
Carbaril	mg/kg	0,01	Monocrotofos	mg/kg	0,01
Carbenzamida+Benomilo	mg/kg	0,01	Oxamilo	mg/kg	0,01
Carbofurano	mg/kg	0,01	Oxidemetón-metil+Demetón-S-metilsulfona	mg/kg	0,01
Ciproconazol	mg/kg	0,01	Oxidemetón-metil+Demetón-S-metilsulfona	mg/kg	0,01
Clorantraniliprol	mg/kg	0,01	Demetón-S-metilsulfona	mg/kg	0,01
Dietofencarb	mg/kg	0,01	Paclobutrazol	mg/kg	0,01
Difenoconazol	mg/kg	0,01	Pencicuron	mg/kg	0,01
Dimetoato+Ometoato	mg/kg	0,01	Penconazol	mg/kg	0,01
Dimetoato	mg/kg	0,01	Piraclostrobina	mg/kg	0,01
Ometoato	mg/kg	0,01	Piriproxifen	mg/kg	0,01
Dimetomorf	mg/kg	0,01	Procloraz	mg/kg	0,01
Dodina	mg/kg	0,01	Propamocarb	mg/kg	0,01
Epoxiconazol	mg/kg	0,01	Propargita	mg/kg	0,01
Espiromesifeno	mg/kg	0,01	Propiconazol	mg/kg	0,01
Etofenprox	mg/kg	0,01	Propoxur	mg/kg	0,01
Famoxadona	mg/kg	0,01	Propizamida	mg/kg	0,01

Fenbuconazol	mg/kg	0,01	Quinoxifeno	mg/kg	0,01
Fenhexamida	mg/kg	0,01	Spinosad	mg/kg	0,01
Fenoxicarb	mg/kg	0,01	Tebuconazol	mg/kg	0,01
Fenpiroximato	mg/kg	0,01	Tebuconocida	mg/kg	0,01
Flufenoxuron	mg/kg	0,01	Tebuconpirad	mg/kg	0,01
Fluidioxonil	mg/kg	0,01	Teflubenzuron	mg/kg	0,01
Flusilazol	mg/kg	0,01	Tetraconazol	mg/kg	0,01
Hexaconazol	mg/kg	0,01	Tiabendazol	mg/kg	0,01
Hexitiazox	mg/kg	0,01	Tiaclopid	mg/kg	0,01
Imazalil	mg/kg	0,01	Tiametoxam+Clotianidina	mg/kg	0,01
Imidacloprid	mg/kg	0,01	Tiametoxam	mg/kg	0,01
Indoxacarb	mg/kg	0,01	Clotianidina	mg/kg	0,01
Iprovalicarb	mg/kg	0,01	Tiofanato metil	mg/kg	0,01
Kresoxim metil	mg/kg	0,01	Triadimenol+Triadimefon	mg/kg	0,01
Linuron	mg/kg	0,01	Triadimefón	mg/kg	0,01
Lufenuron	mg/kg	0,01	Triadimenol	mg/kg	0,01
Mandipropamid	mg/kg	0,01	Trifloxistrobina	mg/kg	0,01
Mepanipirima	mg/kg	0,01	Vamidoti3n	mg/kg	0,01

Tabla I.5: Metales analizados en suelo-sedimento.

Metal	L3mite de cuantificaci3n	unidades	Metal	L3mite de cuantificaci3n	unidades
Be	0,1	mg/kg	Ag	0,1	mg/kg
V	0,2	mg/kg	Cd	0,5	mg/kg
Cr	2,0	mg/kg	Sb	0,1	mg/kg
Co	0,2	mg/kg	Ba	0,5	mg/kg
Ni	1,0	mg/kg	Tl	0,1	mg/kg
Cu	0,5	mg/kg	Pb	2,0	mg/kg
Zn	2,0	mg/kg	Th	0,1	mg/kg
As	0,1	mg/kg	U	0,1	mg/kg
Se	1,0	mg/kg	Hg	0,1	mg/kg
Mo	0,5	mg/kg			

ANEXO II: Análisis de muestras de agua.

Tabla II.1: Plaguicidas analizados en el IGME de muestras de agua.

	Unidades	Límite de detección	Límite de cuantificación
Desetilatrazina	ng/L	No disponible	No disponible
HCH-alfa	ng/L	6,6	23,4
Hexaclorobenceno	ng/L	3,4	12,1
Dimetoato	ng/L	No disponible	No disponible
Atrazina	ng/L	4,0	14,3
HCH-beta	ng/L	3,0	10,0
Terbutilazina	ng/L	2,6	9,0
HCH-gamma	ng/L	3,5	12,1
Acetoclor	ng/L	3,8	13,3
Paratión Metilo	ng/L	4,0	13,9
Alaclor	ng/L	4,3	15,1
Heptacloro	ng/L	7,6	26,8
Metolacloro	ng/L	2,8	10,0
Aldrin	ng/L	5,6	19,7
Clorpirifos	ng/L	3,4	12,2
Pendimetalina	ng/L	3,7	13,2
Heptacloro-epóxido-B-exo	ng/L	4,1	14,6
Heptacloro-epóxido-A-endo	ng/L	5,0	17,8
Fluoranteno	ng/L	3,5	12,0
Procimidona	ng/L	2,2	7,9
Endosulfan alfa	ng/L	3,3	11,3
Oxifluorfen	ng/L	1,9	6,6
Dieldrin	ng/L	3,4	11,3
Endrin	ng/L	8,0	26,6
Endosulfan beta	ng/L	4,7	14,8
P,p'-DDD	ng/L	1,4	4,9
O,p'-DDT	ng/L	2,3	8,1
P,p'-DDT	ng/L	2,1	7,5
Diflufenican	ng/L	2,5	9,0
Benzo(b)fluoranteno	ng/L	0,3	1,1
Benzo(k)fluoranteno	ng/L	0,2	0,7
Cypermctrina	ng/L	1,9	6,1
Benzo(a)pireno	ng/L	0,3	1,1
Benzo(ghi)perileno	ng/L	0,3	1,1
Indeno(123,cd)pireno	ng/L	0,2	0,8

Tabla II.2: Metales analizados en muestras de agua.

Metal	Límite de cuantificación	unidades	Metal	Límite de cuantificación	unidades
Be	0,05	µg/L	Se	0,5	µg/L
Al	1	µg/L	Mo	0,2	µg/L
V	0,05	µg/L	Ag	0,05	µg/L
Cr	0,05	µg/L	Cd	0,2	µg/L
Mn	0,5	µg/L	Sb	0,05	µg/L
Fe	15	µg/L	Ba	0,2	µg/L
Co	0,05	µg/L	Hg	0,5	µg/L
Ni	0,5	µg/L	Tl	0,05	µg/L
Cu	0,2	µg/L	Pb	0,2	µg/L
Zn	1	µg/L	Th	0,05	µg/L
As	0,05	µg/L	U	0,05	µg/L

ANEXO III: Propiedades de los Plaguicidas detectados.

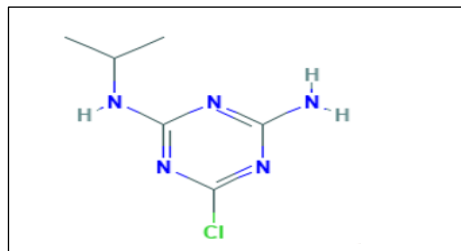
Fuente: PubChem.

Desetilatrazina:

Detectado en: P1, P2, A

Masa molecular: 187,631 g/mol

Fórmula Química: $C_6H_{10}ClN_5$

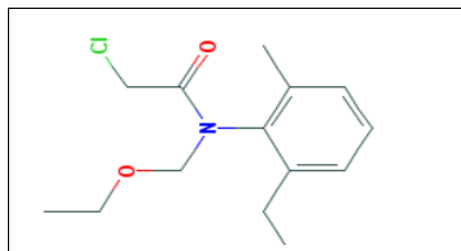


Acetoclor:

Detectado en: P1, P2, A

Masa molecular: 269,769 g/mol

Fórmula Química: $C_{14}H_{20}ClNO_2$

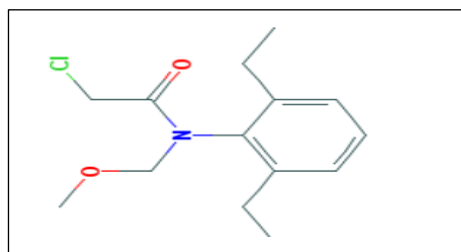


Alaclor:

Detectado en: A

Masa molecular: 269,769 g/mol

Fórmula Química: $C_{14}H_{20}ClNO_2$

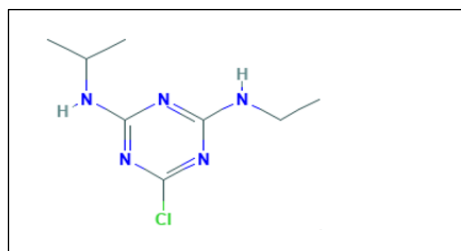


Atrazina:

Detectado en: P1, P2, A

Masa molecular: 215,685 g/mol

Fórmula Química: $C_8H_{14}ClN_5$

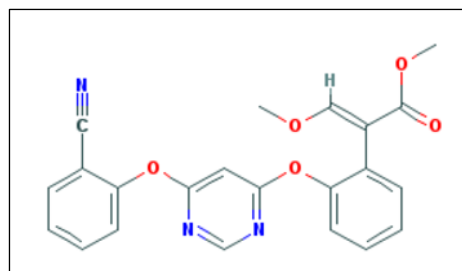


Azoxistrobín:

Detectado en: S

Masa molecular: 403,394 g/mol

Fórmula Química: $C_{22}H_{17}N_3O_5$

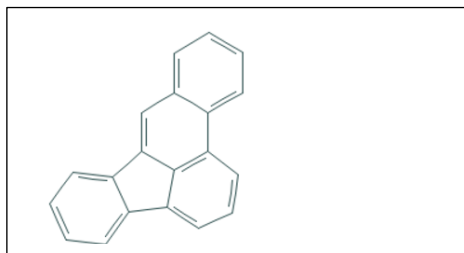


Benzo(b)fluoranteno:

Detectado en: P1

Masa molecular: 252,316 g/mol

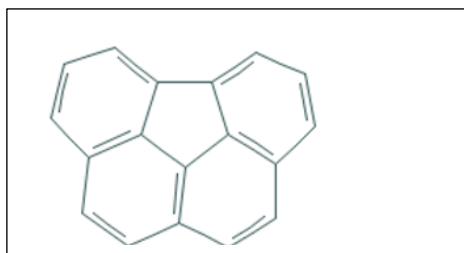
Fórmula Química: $C_{20}H_{12}$

**Benzo(ghi)perileno:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 226,278 g/mol

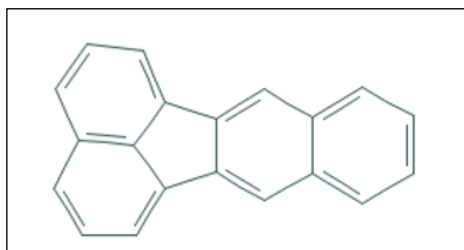
Fórmula Química: $C_{18}H_{10}$

**Benzo(k) fluoranteno:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 252,316 g/mol

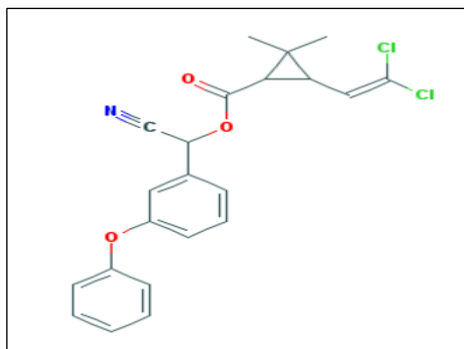
Fórmula Química: $C_{20}H_{12}$

**Cipermetrina (Suma de isómeros):**

Detectado en: P1, S

Masa molecular: 416,298 g/mol

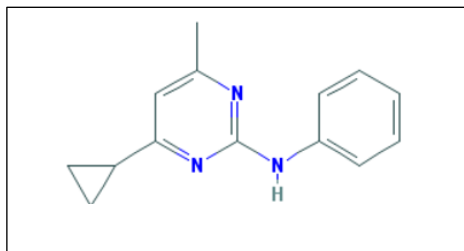
Fórmula Química: $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

**Ciprodinil:**

Detectado en: S

Masa molecular: 225,295 g/mol

Fórmula Química: $C_{14}H_{15}N_3$

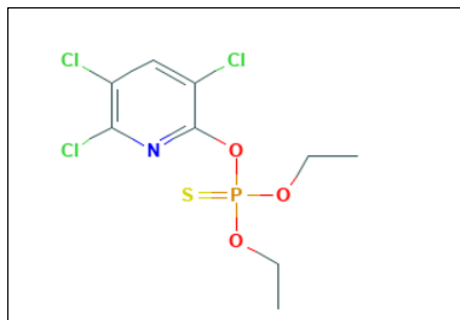


Clorpirifos:

Detectado en: P1, P2, A, S

Masa molecular: 350,575 g/mol

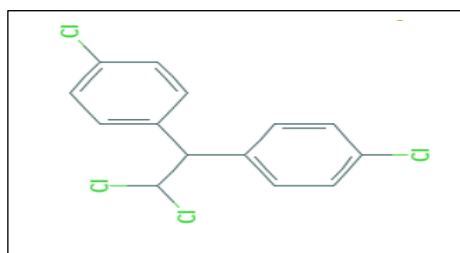
Fórmula Química: $C_9H_{11}Cl_3NO_3PS$

**P,p'-DDD:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 320,034 g/mol

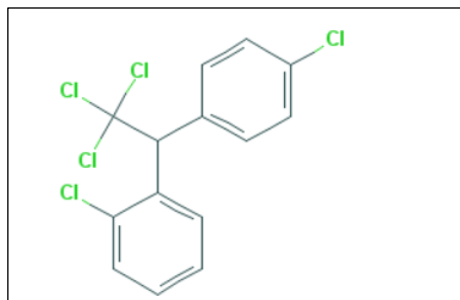
Fórmula Química: $C_{14}H_{10}Cl_4$

**O,p'-DDT:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 354,476 g/mol

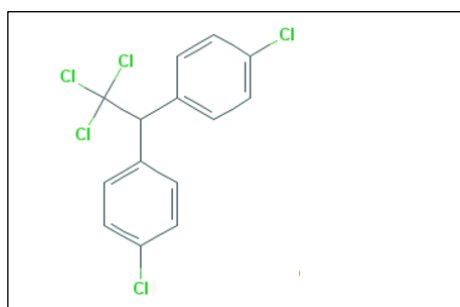
Fórmula Química: $C_{14}H_9Cl_5$

**P,p'-DDT:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 354,476 g/mol

Fórmula Química: $C_{14}H_9Cl_5$

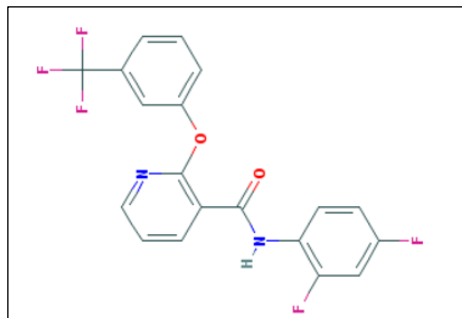


Diflufenican:

Detectado en: P1

Masa molecular: 394,301 g/mol

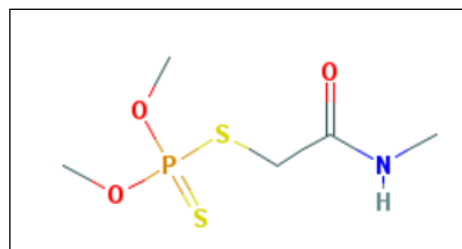
Fórmula Química: $C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$

**Dimetoato:**

Detectado en: P2

Masa molecular: 229,249 g/mol

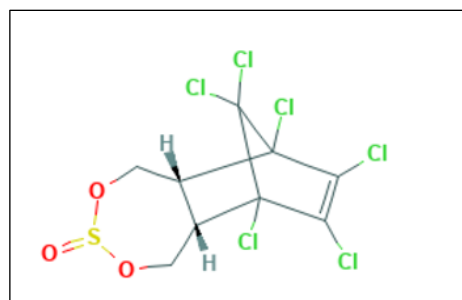
Fórmula Química: $C_5H_{12}NO_3PS_2$

**β-Endosulfan:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 406,904 g/mol

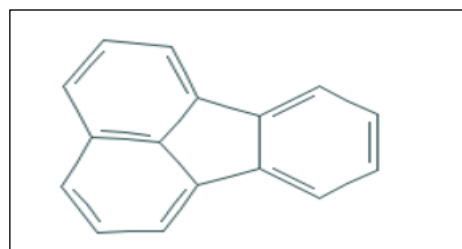
Fórmula Química: $C_9H_6Cl_6O_3S$

**Fluoranteno:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 202,256 g/mol

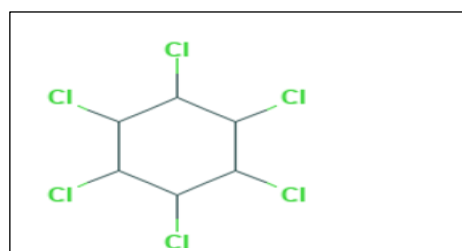
Fórmula Química: $C_{16}H_{10}$

**Gamma-HCH:**

Detectado en: P2, A

Masa molecular: 290,814 g/mol

Fórmula Química: $C_6H_6Cl_6$

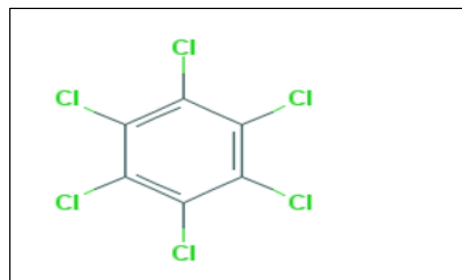


Hexaclorobenzeno:

Detectado en: P2

Masa molecular: 284,766 g/mol

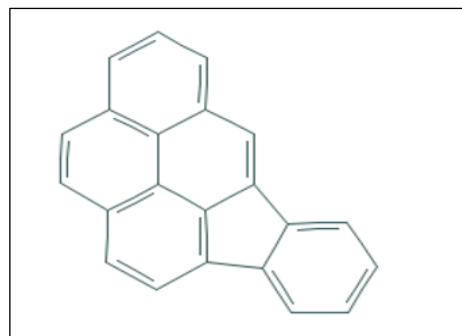
Fórmula Química: C_6Cl_6

**Indeno(123,cd)pireno:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 276,338 g/mol

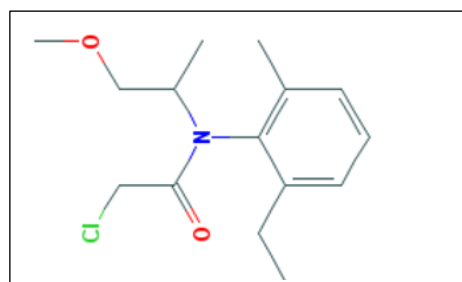
Fórmula Química: $C_{22}H_{12}$

**Metolaclo:**

Detectado en: P1, P2, A

Masa molecular: 283,796 g/mol

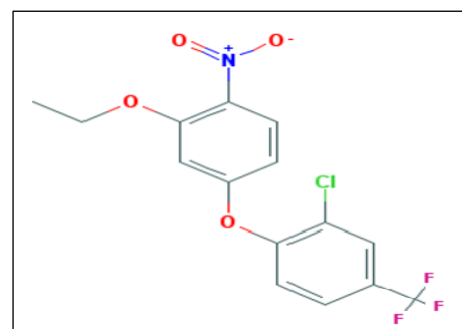
Fórmula Química: $C_{15}H_{22}ClNO_2$

**Oxyfluorfen:**

Detectado en: P1

Masa molecular: 361,701 g/mol

Fórmula Química: $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$

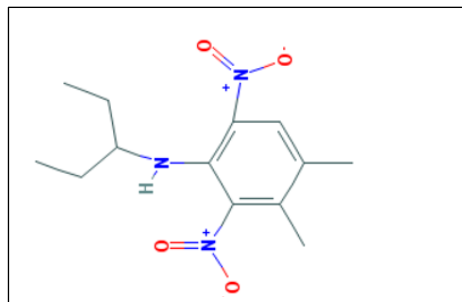


Pendimetalina:

Detectado en: S, SED

Masa molecular: 281,312 g/mol

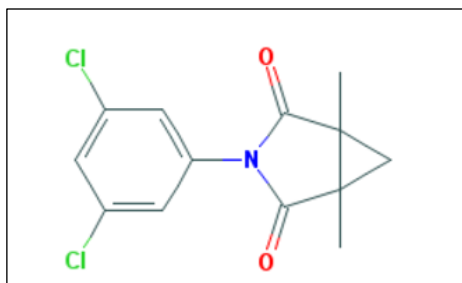
Fórmula Química: $C_{13}H_{19}N_3O_4$

**Procimidona:**

Detectado en: P2, A

Masa molecular: 284,136 g/mol

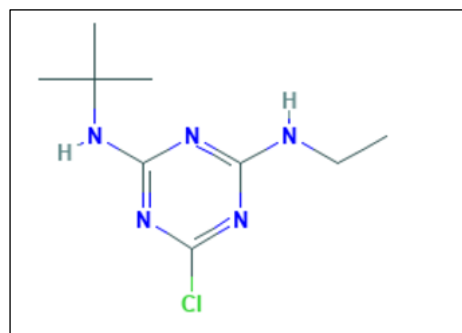
Fórmula Química: $C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$

**Terbutilazina:**

Detectado en: P1, P2, A, S

Masa molecular: 229,712 g/mol

Fórmula Química: $C_9H_{16}ClN_5$



ANEXO IV: Resultados de plaguicidas y caudales en el tomamuestras automático.

Periodo I n.d. = no detectado.

Concentración ng/L	26/02 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	28/02/ 2016	28/02/ 2016	28/02/ 2016	28/02/ 2016	28/02/ 2016	01/03/ 2016
	23:52	0:19	5:15	8:00	8:24	8:49	11:07	17:45	20:14	0:30	1:45	3:19	6:13	21:26	8:00	
Q (L/s)	44	43	44	81	81	82	131	187	289	247	185	128	81	43	29	
Desetilatrazina	7,7	5,1	10,2	n.d.	n.d.	13,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,6	17,9	
HCH-alfa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Hexaclorobenzeno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Dimetoato	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Atrazina	<14,3	<14,3	<14,3	n.d.	n.d.	<14,3	<14,3	<14,3	<14,3	<14,3	<14,3	<14,3	<14,3	<14,3	<14,3	
HCH-beta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Terbutilazina	10,0	13,6	11,8	n.d.	n.d.	9,0	9,5	<9,0	10,4	15,2	9,5	9,0	10,3	12,4	14,6	
HCH-gamma	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Acetocloro	n.d.	<13,3	<13,3	n.d.	n.d.	<13,3	<13,3	<13,3	<13,3	<13,3	n.d.	n.d.	<13,3	n.d.	n.d.	
Metil parantión	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Alaclor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Metolacloro	10,9	13,1	11,8	<10,0	<10,0	<10,0	10,4	10,5	14,0	16,8	<10,0	<10,0	10,3	10,7	12,0	
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Clorpirifos	n.d.	n.d.	<12,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pendimetalina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Heptacloro-epóxido-B-exo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Heptacloro-epóxido-A-endo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	

Concentración ng/L	26/02 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	27/02/ 2016	28/02/ 2016	28/02/ 2016	28/02/ 2016	28/02/ 2016	28/02/ 2016	01/03/ 2016
	23:52	0:19	5:15	8:00	8:24	8:49	11:07	17:45	20:14	0:30	1:45	3:19	6:13	21:26	8:00
Q (L/s)	44	43	44	81	81	82	131	187	289	247	185	128	81	43	29
Fluoranteno	n.d.	n.d.	26,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Procimidona	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan alfa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oxifluorfen	n.d.	n.d.	7,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrín	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endrín	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan beta	n.d.	n.d.	<14,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P,p'-DDD	n.d.	n.d.	<4,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
O,p'-DDT	n.d.	n.d.	<8,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P,p'-DDT	n.d.	n.d.	<7,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diflufenican	n.d.	n.d.	13,9	<9,0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<9,0	n.d.	n.d.	n.d.	<9,0
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.	<1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2,5	<1,1	<1,1	<1,1	2,0
Benzo(k) fluoranteno	n.d.	n.d.	<0,7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3,8	n.d.	n.d.	n.d.	<0,7
cipermetrina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<6,1	n.d.	n.d.
Benzo(a)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)perileno	n.d.	n.d.	<1,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1	<1,1
Indeno(123,cd)pireno	n.d.	n.d.	<0,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8

Periodo II

Concentración ng/L	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	14/09/ 2016	14/09/ 2016	14/09/ 2016
	16:02	16:13	19:17	19:55	20:12	21:09	22:30	23:47	1:03	3:06	12:00
Q (L/S)	46	86	130	188	253	248	184	128	81	43	31
Desetilatrazina	7,5	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	14,7
HCH-alfa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Hexaclorobenzeno	<12,1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dimetoato	****	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Atrazina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<14,3	<14,3	<14,3
HCH-beta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Terbutilazina	11,0	<9,0	<9,0	<9,0	<9,0	<9,0	<9,0	<9,0	<9,0	<9,0	56,8
HCH-gamma	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<12,1	n.d.	<12,1	n.d.	<12,1	n.d.	<12,1
Acetocloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	21,7
Metil parantión	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Alaclor	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Metolacloro	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	<10,0	73,6
Aldrin	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Clorpirifos	n.d.	<12,2	<12,2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<12,2
Pendimetalina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro-epóxido-B-exo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Heptacloro-epóxido-A-endo	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Procimidona	<7,9	n.d.	n.d.	n.d.	<7,9	<7,9	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<7,9
Endosulfan alfa	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

Concentración ng/L	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	13/09/ 2016	14/09/ 2016	14/09/ 2016	14/09/ 2016
	16:02	16:13	19:17	19:55	20:12	21:09	22:30	23:47	1:03	3:06	12:00
Q (L/S)	46	86	130	188	253	248	184	128	81	43	31
Oxifluorfen	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Dieldrín	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endrín	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Endosulfan beta	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P,p'-DDD	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
O,p'-DDT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
P,p'-DDT	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Diflufenican	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(b)fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(k) fluoranteno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
cipermetrina	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(a)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Benzo(ghi)perileno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Indeno(123,cd)pireno	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

***no se pudo cuantificar.

